

CONTRIBUTIONS

A LA CONNAISSANCE DES OXYALDÉHYDES

L'orthovanilline et l'aldéhyde orthovératrique

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE PHILOSOPHIE DE L'UNIVERSITÉ DE BÂLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN PHILOSOPHIE

PAR

Francis A. M. NOELTING

DE MULHOUSE

MULHOUSE IMPR. VEUVE BADER & C^{ie}

1909



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0075

CONTRIBUTIONS

A LA CONNAISSANCE DES OXYALDÉHYDES :

L'orthovanilline et l'aldéhyde orthovératrique

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE PHILOSOPHIE DE L'UNIVERSITÉ DE BÂLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN PHILOSOPHIE

PAR

Francis A. M. NOELTING

DE MULHOUSE



Approuvé par la section des mathématiques et des sciences naturelles de la Faculté de Philosophie sur la proposition de MM. les professeurs **R. Nietzki** et **H. Rupe**.

Bâle, le 12 Juillet 1909.

E. TAPPOLET
Doyen.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de l'Ecole de Chimie de Mulhouse sous la direction de M. E. Noelting pendant le semestre d'été de 1907 et les semestres d'hiver 1907/08 et 1908/09.

Je remercie mon cher père et vénéré professeur des bons conseils qu'il m'a donnés pendant toute la durée de mes études et le prie d'accepter l'expression de ma vive reconnaissance.

ABRÉVIATIONS

Ann.	Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie.
Ann. ch. ph.	Annales de chimie et de physique.
B.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Bl.	Bulletin de la Société chimique de Paris.
C.	Chemisches Centralblatt.
Buntrock	Zeitschrift für Farbenindustrie, herausgegeben von Dr. Arthur Buntrock.
Ct. r.	Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences, Paris.
Ch.	Chemiker-Zeitung.
D. R. P.	Deutsches Reichspatent.
J. pr.	Journal für praktische Chemie.
M.	Monatshefte für Chemie, Wien.

PREMIÈRE PARTIE

Historique des modes de préparation des aldéhydes aromatiques.

Les aldéhydes aromatiques ont acquis depuis une trentaine d'années une très grande importance, tant au point de vue théorique qu'au point de vue industriel.

Le premier représentant de cette classe, la benzaldéhyde a été découverte en 1832, par les deux éminents savants allemands Liebig et Wœhler¹⁾. Dans leur premier travail ils en décrivent la préparation au moyen des amandes amères et les propriétés.

Ils montrent que l'on obtient des produits très différents, selon que l'on opère l'extraction des amandes à l'eau ou à l'alcool. Dans le premier cas ils obtiennent de la benzaldéhyde et de l'acide cyanhydrique, dans le second, un corps cristallin, l'amygdaline, dont ils n'arriveront que plus tard à éclaircir la constitution.

Ils préparèrent la benzaldéhyde à l'état de pureté par le procédé suivant :

Après avoir laissé macérer les amandes amères pendant quelques heures avec de l'eau froide, ils distillent à la vapeur et recueillent de la benzaldéhyde qui se sépare des eaux de distillation à l'état d'huile, et de l'acide cyanhydrique qui reste en majeure partie dissous. Pour en opérer la séparation

¹⁾ Ann., 3, p. 249 (1832).

complète, ils précipitent l'acide cyanhydrique au moyen de chaux et de sel ferreux; puis en redistillant en présence de chaux vive, ils obtiennent l'aldéhyde à l'état d'huile jaune claire.

Ayant préparé une certaine quantité «d'huile d'amandes amères», car c'est ainsi qu'ils nomment ce corps, ils en étudièrent les propriétés.

En le soumettant à l'action de l'air, ils le transforment en acide benzoïque. Ils en font la démonstration en laissant l'oxydation s'opérer dans un eudiomètre fermé par du mercure: le volume du gaz diminue d'environ un cinquième et le gaz non absorbé est de l'azote.

Ils obtiennent le même acide en chauffant la benzaldéhyde avec de la potasse et constatent la mise en liberté de gaz hydrogène.

Ils combinent cet acide avec plusieurs métaux, notamment l'argent et le plomb et analysent ces sels ainsi que l'acide et l'aldéhyde.

Par l'action du chlore et du brome ils obtiennent le chlorure et le bromure de benzoyle avec lesquels ils préparent l'iodure, le sulfure et le cyanure correspondant. En saponifiant ce dernier, ils préparent un produit qu'ils identifient avec l'acide benzoïque cité plus haut.

En outre, ils combinent le chlorure de benzoyle à l'ammoniaque et obtiennent la benzamide. En chauffant cette dernière avec la baryte hydratée, ils la transforment en benzonitrile, mais ils n'arrivent pas à éclaircir la constitution de ce corps. Par la réaction du chlorure de benzoyle sur l'alcool, ils préparent l'éther éthylique qu'ils analysent.

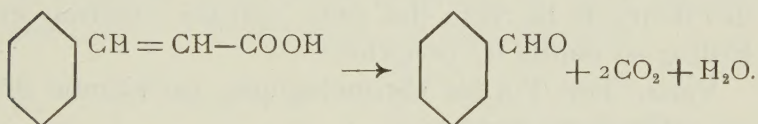
Finalement ils font la benzoïne en laissant la benzaldéhyde en contact avec la potasse aqueuse pendant une durée de plusieurs semaines. Ils obtiennent le même résultat en dissolvant l'aldéhyde dans l'eau bouillante, rendant la solution alcaline et laissant

crystalliser. Ils constatent l'isomérisie de la benzoïne avec la benzaldéhyde, mais n'arrivent point à la retransformer en celle-ci.

En résumé, ils démontrent qu'il existe un radical composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène qui, par traitement par divers réactifs, donne des combinaisons se laissant transformer les unes dans les autres sans perdre son individualité. Ils le nomment benzoyle et lui donnent la formule $C_{14}H_{10}O_2$, ce qui correspond à C_7H_5O dans notre formulation actuelle.

Berzelius¹⁾, auquel ils font part de leurs découvertes, les confirme pleinement dans une lettre publiée à la suite de leur travail.

Trois ans plus tard, Dumas et Péligot²⁾ obtiennent la même aldéhyde, mais par un autre procédé : l'oxydation de l'acide cinnamique,



Tœl³⁾, en 1849, la prépare par l'oxydation de l'alcool cinnamique.

Liebig et Wœhler, en 1837, reprennent leurs études sur la benzaldéhyde.

Ils publient⁴⁾ une note préliminaire sur leurs recherches sur l'amygdaline et les produits de sa décomposition.

Un an plus tard⁵⁾, ils font paraître un grand travail sur cet intéressant corps. Ils en décrivent l'extraction et la décomposition au moyen de l'émulsine, un albuminoïde également contenu dans les amandes amères.

¹⁾ Ann., 3, p. 282 (1832).

²⁾ » 14, p. 50 (1835).

³⁾ » 70, p. 5 (1849).

⁴⁾ » 21, p. 96 (1837).

⁵⁾ » 22, p. 1 (1838).

Les produits obtenus sont la benzaldéhyde, l'acide cyanhydrique et le sucre :



Les deux auteurs analysent ces corps. A la suite de leur travail, ils proposent¹⁾ le mélange de ces produits pour la pharmacopée en remplacement de l'eau de laurier-cerise, produit trop peu stable. Ils préconisent la préparation d'amygdaline pure, puis sa décomposition par l'émulsine ou un autre ferment au lieu de la simple distillation à la vapeur.

La première oxyaldéhyde aromatique, l'aldéhyde salicylique, a été découverte par plusieurs savants sensiblement à la même époque. Otto, de Brunswick, l'isole des produits d'oxydation de la salicine; Pagenstecher, pharmacien à Berne, l'obtient par distillation des fleurs de la reine des prés, *spiraea ulmaria*, et Ettling en étudie les propriétés.

Voici, dans l'ordre chronologique, un résumé de ces intéressants travaux.

Otto²⁾, en 1839, publie des recherches qu'il a entreprises sur la salicine et ses produits de décomposition.

Par saponification au moyen d'acides dilués il obtient du sucre et de la saligénine (alcool salicylique). Il étudie les réactions de cette dernière, entre autres son oxydation à l'état « d'hydrure de salicyle » (aldéhyde salicylique).

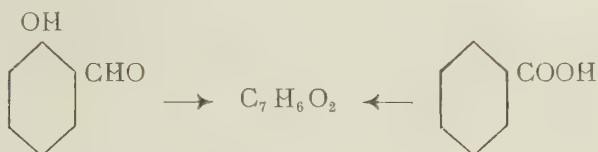
Pour la préparation de ce dernier il préfère néanmoins opérer à la fois la saponification et l'oxydation de la salicine.

Par l'acide chromique il obtient de l'acide formique et carbonique formés par la décomposition du sucre. En distillant le produit de la réaction, une huile aromatique passe avec les vapeurs d'eau. Après l'avoir

¹⁾ Ann., 22, p. 24 (1838).

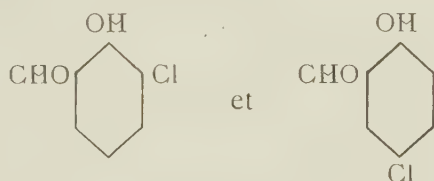
²⁾ » 29, p. 249 (1839).

purifiée et analysée, il en constate l'isomérisie avec l'acide benzoïque.

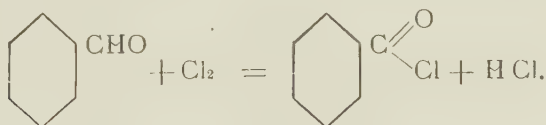


Après en avoir préparé une certaine quantité, l'auteur en étudie les propriétés.

Il la fait réagir avec le chlore et le brome et obtient les produits de substitution



qu'il trouve entièrement différents de ceux obtenus par Liebig et Wœhler avec la benzaldéhyde



Il combine son huile avec des oxydes métalliques, notamment la soude et constate que le sel formé cristallise de l'alcool en plaques jaunes et qu'il se décompose à l'air humide en un produit noirâtre qu'il nomme « acide mélanique ».

Par oxydation de son huile il obtient l'acide salicylique $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$. Il prépare le même corps avec dégagement d'hydrogène en oxydant son huile au moyen de la potasse caustique fondante.

Par la comparaison de ces réactions avec celles de l'hydrure de benzoyle de Liebig et Wœhler, il conclut à l'analogie des deux corps et appelle son huile « hydrure de salicyle ».

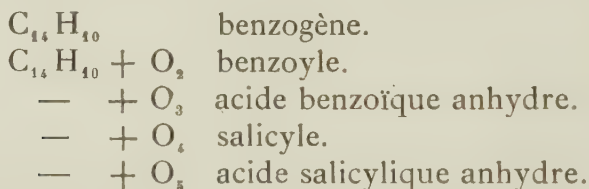
Par la combinaison du produit de réaction de l'hydrure de salicyle et du chlore ou du brome avec

l'ammoniaque, l'auteur obtient de l'eau et des cristaux jaunes de chlorosamide ou de bromosamide, corps analogues à l'hydrobenzamide. Par les alcalis étendus il arrive également à les décomposer en ammoniaque et aldéhyde chlorée ou bromée.

Liebig et Wœhler¹⁾, ainsi que Dumas²⁾, comparent l'huile d'Otto avec celle de Pagenstecher et constatent l'identité de ces deux corps à la suite d'expériences comparatives et d'analyses.

Piria³⁾ publie la même année une étude très complète sur la salicine et ses dérivés; une partie de ce travail a pour nous un intérêt direct.

Par l'oxydation de la saligénine (alcool salicylique) il obtient l'hydrure de salicyle dont la plupart des réactions sont analogues à celles de l'hydrure de benzoyle. Il considère ces deux corps comme les oxydes d'un hydrocarbure non encore isolé, le benzogène :



Il décrit ensuite l'hydrure de salicyle. A l'état brut c'est une huile rouge⁴⁾, mais une distillation suffit à le rendre incolore. Il rougit néanmoins à l'air. Il est soluble dans l'alcool, l'éther; il forme des sels avec les carbonates et les alcalis. L'acide nitrique l'oxyde en donnant un acide du type de l'acide benzoïque.

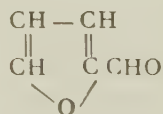
Dans la partie expérimentale de son étude il décrit les réactions de la salicine.

¹⁾ Ann., 29, p. 301 (1839).

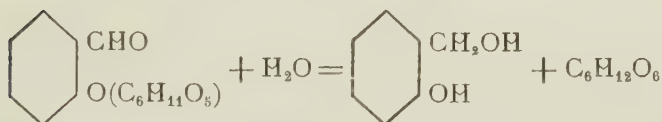
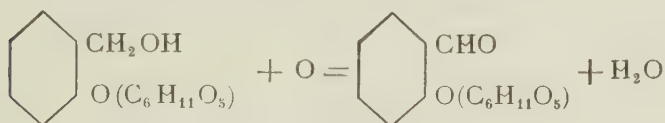
²⁾ » 29, p. 306 (1839).

³⁾ Ann., 30, p. 151 (1839).

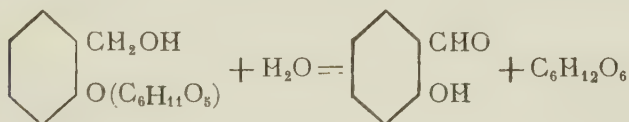
⁴⁾ Cette coloration est due à des traces de furfurool dissous dans l'aldéhyde.



Il la décompose par l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse en acide formique et carbonique. Par l'acide chromique il obtient, à côté de ces produits, de l'hydrure de salicyle :



Les acides dilués transforment simplement la salicine en saligénine et en sucre :



L'auteur reconnaît que l'agent actif lors de la formation de l'hydrure de salicyle est l'oxygène. Par l'analyse et la densité de vapeur il conclut à l'isomérisation de son corps et de l'acide benzoïque. — Son sel alcalin précipite un certain nombre de sels métalliques, tels que ceux du plomb, de l'argent, du mercure mono et bivalent, du magnésium et du baryum.

Presque tous ces composés cristallisent en additionnant de l'eau.

Il constate également la formation d'acide salicylique par l'absorption de l'oxygène de l'air.

Les sels de soude et de potasse se décomposent à l'air humide et forment une masse noirâtre qu'il appelle « acide mélanique » et auquel il attribue la formule $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$.

Il étudie également l'action des halogènes sur l'aldéhyde et arrive aux mêmes conclusions qu'Otto.

Dans un travail subséquent¹⁾ il reprend ses recherches sur la décomposition de la salicine et arrive à en découvrir le mécanisme.

Un an plus tard, Ettling²⁾ publie un travail remarquable sur l'huile de la spiraea ulmaria qu'il avait commencé assez longtemps avant et dont Dumas³⁾, Liebig et Wœhler⁴⁾ avaient eu connaissance en 1839.

Par distillation à la vapeur des fleurs de cette plante il obtient une huile essentielle en très petite quantité; 108 livres de fleurs ne donnent que deux onces d'huile! Pour la purifier il la sépare de l'eau par distillation fractionnée, puis la redistille en présence de potasse aqueuse, il passe une huile incolore qui par l'analyse est caractérisée comme hydrocarbure ayant la formule C_8H_8 , un terpène. Le résidu contenu dans le ballon à distiller est décomposé par l'acide sulfurique qui en sépare une huile jaune, dont Ettling étudie les propriétés.

Comme elle forme des sels avec divers métaux, il l'appelle «acide spiroyleux», pour en rappeler l'origine.

Son sel de potasse — de beaux cristaux jaunes — est instable à l'air humide et donne l'acide mélanique déjà cité. L'auteur trouve, en outre, qu'en mélangeant les quantités moléculaires d'acide libre et de sel de soude ou de potasse, il y a formation d'un sel acide; celui-ci cristallise en aiguilles blanches et est assez stable à l'air.

Les sels de plomb, de cuivre et de fer sont également décrits et analysés.

L'auteur compare les propriétés de son acide spiroyleux avec celles de l'acide salicyleux de Piria et conclut à l'identité de ces deux corps ainsi qu'à leur isomérisie avec l'acide benzoïque.

¹⁾ Ann., 30, p. 189 (1839).

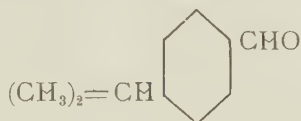
²⁾ » 35, p. 241 (1840).

³⁾ Voir p. 8 et Ann., 29, p. 301 (1839).

⁴⁾ . » » 29, p. 306 (1839).

En combinant son huile à l'ammoniaque il obtient un corps dont il reconnaît l'analogie avec l'hydrobenzamide de Laurent. Par sa décomposition il régénère l'ammoniaque et l'acide spiroyleux.

Peu de temps après, Gerhard et Cahours¹⁾ découvrent le cuminol



dans l'essence de cumin, dont ils étudient les propriétés.

Ils en extraient plusieurs produits : un hydrocarbure, le cymène et une aldéhyde, le cuminol.

Ils constatent que, contrairement à la benzaldéhyde qui n'est pas contenue toute formée dans les amandes amères, le cuminol préexiste dans les graines de cumin.

Ils en décrivent la préparation par distillation fractionnée de l'essence de cumin. Après avoir éclairci sa constitution par des analyses, ils en étudient les propriétés principales, comme la transformation en acide cuminique par la potasse fondante ou par des oxydants comme le chlore humide, l'acide nitrique ou chromique.

Ils préparent son composé avec l'ammoniaque, analogue à l'hydrobenzamide, et constatent la formation d'une benzoïne par l'action du cyanure de potassium.

Quelques années plus tard, Piria²⁾ publie la suite de ses travaux sur la salicine. Par l'action de l'acide nitrique dilué il la transforme en aldéhyde salicylique. Par le même acide, mais à une concentration de 20° B^e, il obtient l'hélicine, le glycoside de l'aldéhyde salicylique et cette dernière par décomposition de ce

¹⁾ Ann. ch. ph. (3) 1, p. 60 (1841).

²⁾ Ann., 56, p. 35 (1845).

glycoside au moyen de ferments ou d'acides dilués. Dans certains cas il constate la formation d'hélicordine qui paraît être un glycoside double de l'aldéhyde et de l'alcool.

Voilà, en résumé, les premières méthodes de préparation des aldéhydes aromatiques qui toutes ont comme point de départ des produits naturels.

Ce n'est qu'une quinzaine d'années plus tard que les premières synthèses d'aldéhydes aromatiques firent leur apparition. Chiozza¹⁾, en 1853, prépare la benzaldéhyde par l'action du chlorure de benzoyle sur l'hydrure de cuivre et extraction du produit de la réaction par l'eau.

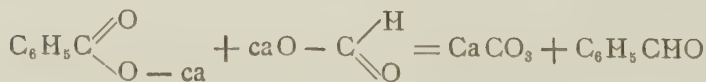
La transformation analogue du cyanure de benzoyle est réalisée par Kolbe²⁾, en 1856.

Canizzaro³⁾, en 1853, obtient le même dérivé par l'oxydation de l'alcool benzylique par l'acide nitrique dilué.

Ipatieff⁴⁾, un demi-siècle plus tard, obtient le même résultat par simple déshydrogénation de ce corps. Il le fait passer à l'état de vapeur à travers un tube de cuivre chauffé au rouge :



La première méthode générale de synthèse d'aldéhydes aromatiques a été découverte par Piria⁵⁾. Il distille le sel de calcium de l'acide correspondant à l'aldéhyde qu'il veut obtenir avec le formiate de calcium :



¹⁾ Ann., 85, p. 232 (1853).

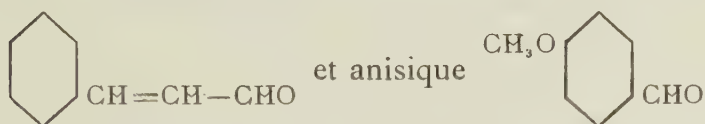
²⁾ » 98, p. 344 (1856).

³⁾ » 88, p. 129 (1853).

⁴⁾ B., 35, p. 1055 (1902).

⁵⁾ Ann., 100, p. 104 (1856).

Au moyen de ce procédé il réalise la préparation de la benzaldéhyde, et des aldéhydes cinnamique



Dix ans plus tard, Baeyer¹⁾ obtient la benzaldéhyde par distillation sèche de l'acide benzoïque seul ou mélangé d'acide phtalique avec la poudre de zinc.

En 1867, Limpricht²⁾ prépare la benzaldéhyde par l'oxydation de la di- et tribenzylamine au moyen d'halogènes.

La même année, Lauth et Grimaux³⁾ élaborent une nouvelle synthèse au moyen du chlorure de benzyle. Ils chauffent celui-ci avec son poids d'acide nitrique concentré, dilué de dix fois son volume d'eau et purifient l'aldéhyde obtenue par distillation à la vapeur et traitement au bisulfite.

Dans les eaux-mères ils trouvent de l'acide benzoïque produit par une oxydation plus énergique.

La transformation du dérivé dichloré analogue, le chlorure de benzyldène, est décrite par Gerhardt⁴⁾. Il l'opère au moyen d'oxyde de mercure ou d'argent. Cette réaction est employée maintenant dans la grande industrie, mais l'oxyde de mercure ou d'argent est remplacé par la chaux.

Beaucoup plus tard, Curtius et Quendenfeldt⁵⁾ ont trouvé que le bromure de benzyldène se décompose en benzaldéhyde par l'action de l'eau à la température ordinaire.

Depuis cette époque un grand nombre de synthèses

¹⁾ Ann., 140, p. 296 (1866).

²⁾ » 144, p. 136 (1867).

³⁾ Bl., 7, p. 106 (1867).

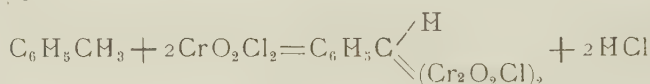
⁴⁾ Gerhardt, Traité chim. org., IV, p. 721 (1856).

⁵⁾ J. pr. (2), 58, p. 390 (1898).

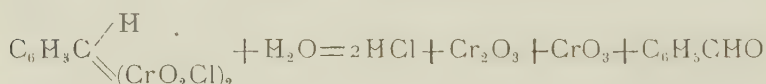
ont été élaborées; elles sont en partie si connues que je me bornerai à les citer sans beaucoup de détails.

En 1883, dans sa thèse de doctorat sur l'acide chlorochromique, Etard¹⁾ publie une très intéressante synthèse d'aldéhydes aromatiques.

Il fait agir en solution de sulfure de carbone l'acide chlorochromique sur des hydrocarbures à groupe méthylé :

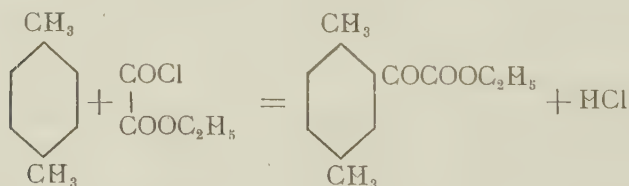


Il se précipite un corps brun qui, par traitement à l'eau froide, produit de la benzaldéhyde.



Cette méthode donne en général de bons rendements, mais elle demande une certaine dextérité de la part de l'opérateur.

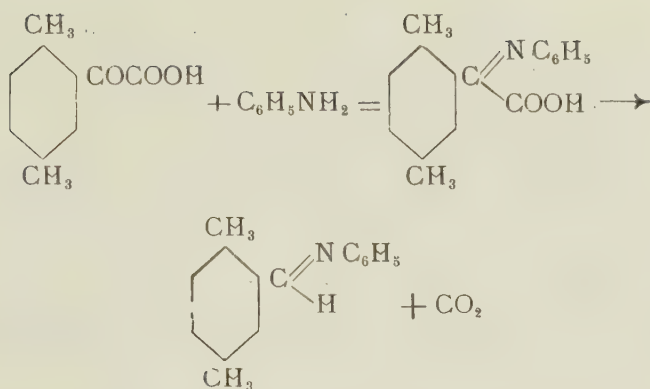
Quatorze ans plus tard, Bouveault²⁾ réalise une nouvelle synthèse par l'action de l'éther chloroxalique sur les hydrocarbures aromatiques polyméthylés, comme par exemple le cymène ou le xylène.



Par saponification il transforme l'éther obtenu en acide cétonique, qui, par l'action de l'aniline à chaud, perd son carboxyle et donne l'azométhine de l'aldéhyde correspondante.

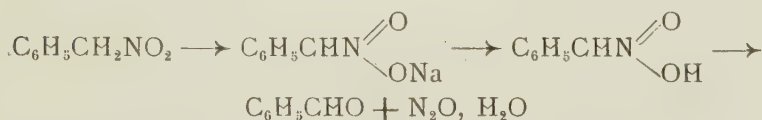
¹⁾ Ct. r., 93, p. 909 (1883).

²⁾ Bl. (3), 17, p. 940 (1897).

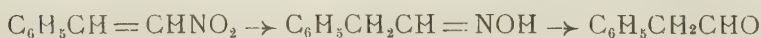


Cette dernière est isolée par l'action de l'acide sulfurique dilué sur l'azométhine.

Comme mode de formation on pourrait citer encore la décomposition par l'alcali des dérivés ω -nitrés. Ainsi le phénylnitrométhane¹⁾ réagit avec l'alcali de la façon suivante :



Le nitrostyrolène²⁾ réagit avec l'amalgame d'aluminium ou la poudre de zinc en donnant l'oxime de l'aldéhyde phénylacétique :



En 1897, les « Usines du Rhône »³⁾ prennent un brevet pour l'obtention d'aldéhydes par oxydation du toluol et de ses dérivés halogénés ou nitrés. Elles font agir sur ceux-ci le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, mais un excès d'hydrocarbure est nécessaire, faute de quoi il se forme à côté de l'aldéhyde l'acide correspondant.

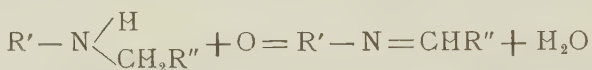
¹⁾ Hantzsch et Schultz, B., 29, p. 2251 (1896).

²⁾ Bouveault, C, 1902, 2, p. 21.

³⁾ D. R. P. 101 221, C, 1899, 1, p. 959.

Dans un second brevet¹⁾ les Usines constatent que dans certaines conditions un excès d'hydrocarbure n'est point nécessaire et qu'il y a avantage à opérer avec un fort excès d'acide sulfurique.

A la même époque les «Farbwerke Höchst»²⁾ prennent un brevet pour la fabrication des aldéhydes aromatiques par oxydation des amines de la constitution $R' - N - \overset{H}{\underset{CH_2}{\parallel}} - R''$ au moyen du bichromate de potasse et de l'acide chlorhydrique ou sulfurique.



Ce procédé est surtout employé pour la benzaldéhyde et son dérivé orthonitré. Dans un brevet additionnel³⁾ cette usine se réserve le droit de se servir de permanganates alcalins ou alcalino-terreux comme oxydants et de travailler en solution d'acétone neutre ou alcaline.

Dans les deux cas, la saponification des bases (azométhines) obtenues est opérée après coup.

En 1897, Gattermann⁴⁾ publie une note préliminaire sur un procédé de synthèse au moyen de l'oxyde de carbone et du gaz chlorhydrique, mais le travail complet n'ayant paru que neuf ans plus tard, j'y reviendrai plus loin.

Thiele⁵⁾, deux ans après, découvre une méthode d'oxydation du groupe méthyle dans les carbures aromatiques au moyen du trioxyde de chrome et de l'anhydride acétique.

Une oxydation ultérieure de l'aldéhyde naissante est empêchée par l'acétylation de celle-ci dès sa formation :

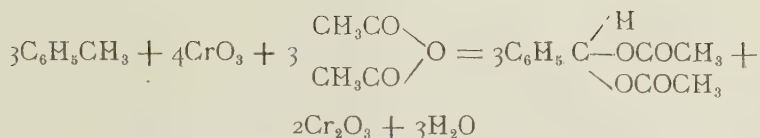
¹⁾ D. R. P. 107722, C, 1900, 1, p. 1113.

²⁾ » 91503 (1897).

³⁾ » 92084 (1897).

⁴⁾ Ber., 30, 1622 (1897).

⁵⁾ C. 1901, 2, p. 70.



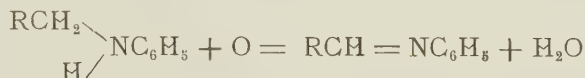
L'acétal obtenu est ensuite saponifié. Cette découverte fait l'objet du D. R. P. 121 788 des « Farbenfabriken Bayer ».

Entretemps les « Farbwerke Höchst »¹⁾ modifièrent leur procédé d'oxydation des benzylamines et protégèrent les perfectionnements par de nouveaux brevets.

Lors de l'oxydation des dibenzylamines aromatiques une molécule d'aldéhyde est mise en liberté :



Comme la monobenzylamine obtenue peut être oxydée en azométhine²⁾ :



on a donc un moyen de transformer en aldéhyde les deux groupes benzyles de la dibenzylamine.

Ce procédé a été employé dans l'industrie pour l'obtention de l'orthonitrobenzaldéhyde.

La même année, Scholl³⁾ réalise dans un travail pour l'éclaircissement de la constitution du fulminate de mercure une très jolie synthèse également applicable aux hydrocarbures, aux phénols et aux éthers.

Il mélange le fulminate avec le carbure, soit tels quels, soit en diluant avec du benzène, puis il ajoute par petites portions un mélange de chlorure d'aluminium anhydre, de chlorure d'aluminium cristallisé et d'alumine hydratée sèche, de façon à ce que le mélange ait environ la constitution Al_2OCl_4 ; pendant

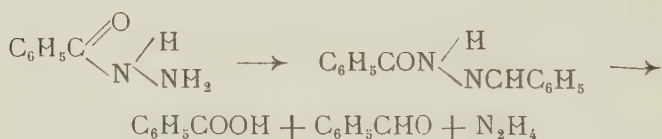
¹⁾ C. 1900, 2, 460 et D. R. P. 110 173.

²⁾ D. R. P. 91 503. C. 1897, 1, 1007.

³⁾ B. 32, 3492 (1899).

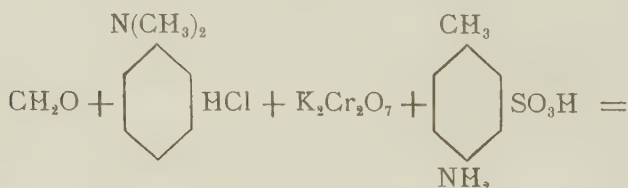
l'addition de ces produits la température du mélange doit rester entre 40-45° (température optima 43°). Après avoir laissé reposer quelques heures, il verse sur de la glace et extrait à l'éther. Par évaporation de celui-ci un mélange de benzonitrile, de benzamide, de benzaldéhyde et de benzaldoxime est obtenu. Cette dernière est extraite à l'alcali puis saponifiée. Les rendements en oxime sont variables et dépendent beaucoup de la température et de la constitution du mélange des sels d'alumine.

En 1900, Curtius¹⁾ constate que les hydrazides de certains acides s'autoréduisent en solution alcaline et forment des hydrazones tertiaires, donnant des aldéhydes par saponification :



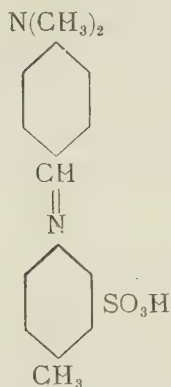
En 1901, Walter²⁾ prend un brevet pour l'obtention des produits de condensation des aldéhydes et des amines primaires, ainsi que des dérivés sulfonés de ceux-ci. Il oxyde le mélange d'un alcool aromatique et d'une monamine par un oxydant minéral (permanganate ou chromate). L'alcool aromatique peut être remplacé par un mélange de formaldéhyde et d'une amine secondaire ou tertiaire ou d'un phénol ou naphтол.

Le mécanisme de la réaction est le suivant :



¹⁾ B., 33, 2560 (1900).

²⁾ D. R. P. 118567 C., 1901, 1, 654.

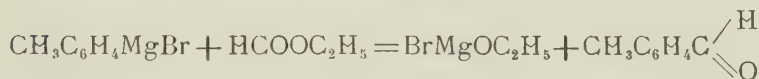


Par saponification de ce produit il obtient la diméthylparamidobenzaldéhyde.

En 1902, les Farbwerke Höchst brevètent¹⁾ une oxydation neutre du groupe méthyle en groupe aldéhyde au moyen de l'oxyde de nickel ou de cobalt. Un mélange de carbure non altéré, d'acide et d'aldéhyde est obtenu. Pour isoler celle-ci on fait passer à la vapeur d'eau le carbure et l'aldéhyde et on les sépare par le bisulfite.

Depuis 1901, année où Grignard découvrit la réaction qui porte son nom et qui devait être si féconde pour la chimie organique, l'étude des composés organo-magnésiques halogénés a été pour les chercheurs un champ d'activité très fertile.

En 1903, Gattermann et Maffezzoli²⁾ publient une première synthèse d'aldéhydes par l'action de l'éther formique en grand excès (3 molécules environ), sur les composés organo-magnésiques (1 molécule).



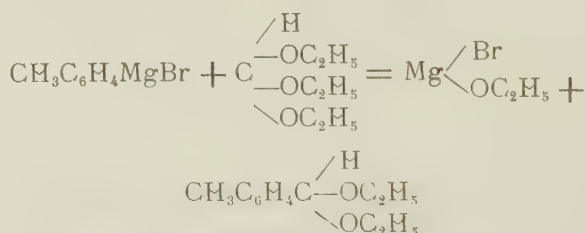
La réaction doit avoir lieu à très basse température (-50°), le rendement est de 45 %. Si la température

¹⁾ D. R. P. 127388, C., 1902, 1, 150.

²⁾ Ber., 36, 4152 (1903), C., 1904, 1, 273.

est trop haute ou que la quantité d'éther formique est insuffisante, il y a formation d'alcool secondaire.

Tschitschibabine¹⁾ perfectionna cette méthode en substituant à l'éther formique l'éther orthoformique. Il obtient des acétals qu'il transforme en aldéhydes par saponification.



La réaction a lieu à la température ordinaire en mélangeant les solutions éthérées, puis en évaporant l'éther. Une réaction très vive a lieu et une masse mi-fluide se sépare; celle-ci donne l'acétal par traitement à l'eau acidulée. Ce dernier peut être purifié par distillation et est ensuite transformé en aldéhyde. Les rendements sont très variables, 15-80 % suivant les cas.

Une méthode analogue à celle-ci, bien qu'élaborée antérieurement (en 1902), a été publiée par Houben²⁾ en 1905. Il fait agir le formiate de cuivre ou l'acide formique dissous dans l'éther sur des composés organo-magnésiques ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$), mais les rendements sont très faibles, dans le meilleur cas 30 %.

Depuis cette époque, Gattermann³⁾ a continué à travailler sa méthode et en annonce les perfectionnements en 1906, mais le travail complet n'a pas encore paru.

En 1904, Bouveault⁴⁾ publie une synthèse se basant également sur la réaction de Grignard. Il fait réagir

¹⁾ Ber 37, 186 (1904).

²⁾ Ch., 1905, 667.

³⁾ C., 1906, 2, 602.

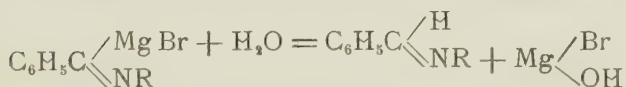
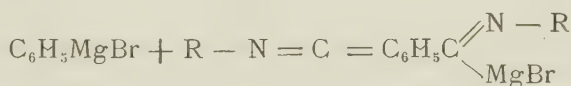
⁴⁾ C., 1904, 1, 257 et Ct. r., 137, 987.

les formamides di-substituées sur les composés organo-magnésiques.



Il obtient ainsi la benzaldéhyde par l'action de l'éthylformanilide sur le phénylbromure de magnésium et l'aldéhyde isovalérianique par l'action de l'isoamylchlorure de magnésium sur la diméthylformamide.

Franz Sachs¹⁾ et H. Lœwy, dans un travail sur l'action des composés organo-magnésiques sur les sénévols et les isonitriles, constatent que l'on obtient des aldimines en faisant agir les arylbromures de magnésium sur ces derniers.



Par saponification du produit obtenu avec les acides minéraux dilués on prépare les aldéhydes. Cette réaction est générale, mais elle ne paraît avoir aucun avenir pratique, les isonitriles étant trop chers.

Vers la même époque, Gattermann élabore deux nouvelles méthodes, l'une pour les hydrocarbures aromatiques²⁾, l'autre pour les phénols et leurs éthers³⁾.

La première consiste en l'action du chlorure for-

¹⁾ B., 37, 874 (1904).

²⁾ Ann., 347, p. 347 (1906) et B., 30, 1622 (1897).

³⁾ » 357, p. 313 (1907)

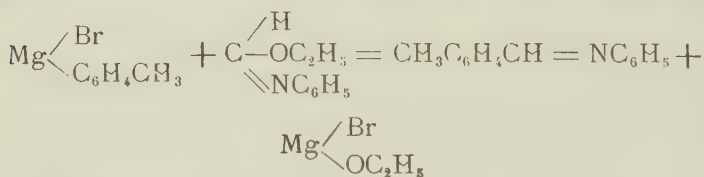
mique sur les hydrocarbures en présence de chlorure (ou de bromure) d'aluminium et de chlorure cuivreux.



Au lieu du chlorure formique, corps hypothétique, il introduit les éléments de ce corps sous forme d'un mélange de gaz chlorhydrique et d'oxyde de carbone. D'après cette méthode, l'auteur a préparé un grand nombre d'aldéhydes, notamment ceux des toluènes, xylènes, du diphenyl, de l'hydrindène, etc.

Cette méthode, malheureusement, ne permet pas d'introduire le groupe aldéhydique dans les phénols et leurs éthers; pour ceux-ci Gattermann a élaboré une autre méthode, celle de l'acide cyanhydrique sur laquelle je reviendrai plus loin.

En 1906, le même auteur publie une note³⁾ préliminaire sur une modification de sa méthode au formiate. Il fait réagir sur le phénylbromure de magnésium l'éthoxyméthylène aniline et obtient les azométhines, par décomposition desquelles il isole les aldéhydes.



Voilà, en résumé, les modes de préparation des aldéhydes connus jusqu'à présent.

Nous avons passé en revue dans les pages précédentes les modes de préparation et de fabrication des aldéhydes aromatiques simples. Dans ce qui va suivre nous verrons comment on transforme en aldéhydes les phénols et les éthers phénoliques.

³⁾ C., 1906, 2, 602.

Les procédés élaborés à cet effet sont assez nombreux ; en partie ils dérivent des mêmes réactions que ceux usités pour les aldéhydes simples, surtout pour ce qui concerne les dérivés des éthers phénoliques, en partie ils ont un mécanisme spécial et ne réussissent qu'avec les phénols.

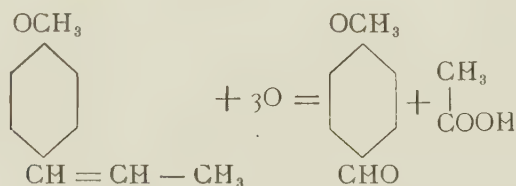
Eu égard au grand intérêt à la fois théorique et pratique que présentent ces procédés, je les traiterai d'une manière plus détaillée.

La première oxyaldéhyde aromatique, l'hydrure

de salicyle ou l'acide salicyleux  a été dé-

couverte simultanément par Otto, Ettling et Piria¹⁾. Ils le préparèrent en oxydant l'alcool correspondant, la saligénine.

Quelques années plus tard, Cahours²⁾ découvre un autre mode de préparation pour les oxyaldéhydes : l'oxydation des phénols ou éthers phénoliques possédant une chaîne latérale non saturée. Il constate la formation d'hydrure d'anisyle (aldéhyde anisique) en traitant l'huile d'anis (anéthol) par l'acide nitrique dilué :



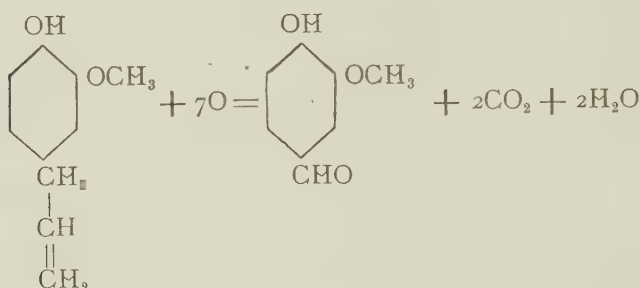
Ayant obtenu une certaine quantité d'aldéhyde à l'état de pureté, Cahours en étudie les propriétés.

Il en prépare les dérivés halogénés, la combinaison ammoniacale, l'acétal. Par oxydation il la transforme en acide anisique qu'il soumet également à une étude approfondie.

¹⁾ Voir page 8 et suivantes.

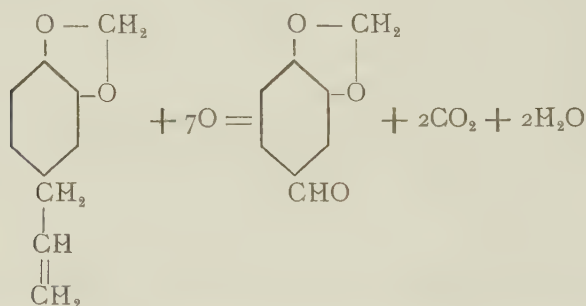
²⁾ Ann., 56, p. 307 (1845).

Cette réaction, vieille de 60 ans, est encore en usage dans la grande industrie pour la préparation de certaines aldéhydes comme la vanilline ou l'héliotropine. La première est obtenue par l'oxydation de l'eugénol :



Les rendements sont très faibles quand il y a des hydroxyles libres, tandis que s'ils sont protégés par acétylation on arrive à bons résultats.

L'héliotropine est produite par l'oxydation du saffrol :



Dans les deux cas les rendements peuvent être notablement augmentés en transformant

la chaîne allylique



en chaîne propénylique

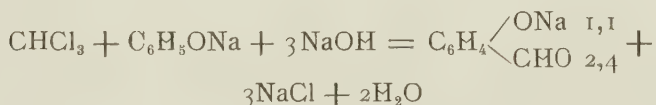


Cette conversion peut être facilement effectuée par ébullition en présence de potasse éthyalcoolique

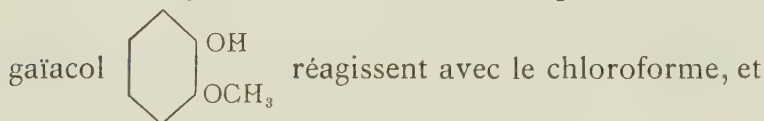
(pour le saffrol) et amylalcoolique (pour l'eugénol). Les agents oxydants employés maintenant sont les permanganates alcalins ou alcalino-terreux.

Ce n'est qu'en 1876 que fut découverte par Reimer¹⁾ la première synthèse des oxyaldéhydes. Le procédé est le suivant : On mélange des quantités moléculaires de chloroforme et de phénol dissous dans un excès (4 molécules) d'alcali en solution aqueuse très diluée. Le mélange fréquemment agité est chauffé surmonté d'un réfrigérant à reflux au bain-marie à 50-60°.

Au bout d'un certain temps une réaction très vive se manifeste; on continue à chauffer en élevant progressivement la température pour évaporer le chloroforme non entré en réaction, on laisse refroidir puis on acidule. Il se sépare une huile jaunâtre, contenant de l'aldéhyde salicylique, du phénol non altéré et de l'aldéhyde paroxybenzoïque. De ce mélange les aldéhydes peuvent être extraites au bisulfite. Voici le mécanisme de la réaction :



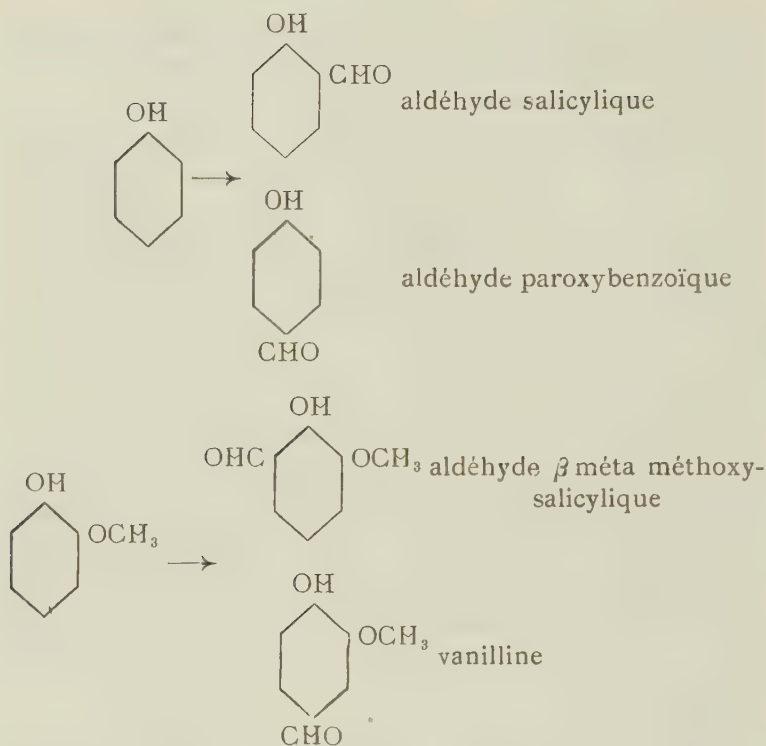
Ayant entrevu l'avenir qu'offrait son procédé, il se réunit à Tiemann pour l'étudier dans toute son extension. Les deux auteurs¹⁾ continuèrent leurs recherches et constatèrent que seuls les phénols ou les éthers ayant un groupe phénolique comme le



que les phénols polyhydroxyliques sont également susceptibles d'être transformés en aldéhydes.

Lors de la condensation il se forme toujours deux isomères, l'ortho et le para.

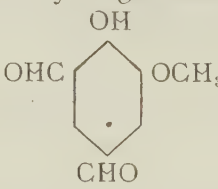
¹⁾ B., 9, p. 423 (1876).



Les isomères peuvent être facilement séparés par distillation à la vapeur.

Le dérivé ortho passe très facilement à la vapeur d'eau à 100°, tandis que le para ne distille qu'à une température sensiblement plus élevée.

Souvent il y a également formation de di-aldéhydes

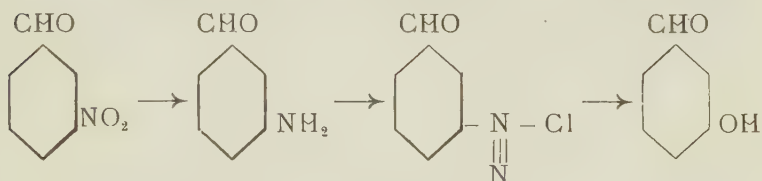
comme  qui sont assez difficiles à séparer.

La réaction de Reimer est encore à présent employée dans l'industrie chimique: Elle sert notamment à la fabrication de la vanilline, à côté du procédé de l'eugénol.

Quelques années plus tard, Sandmann¹⁾ publie une nouvelle synthèse : La réduction des oxyacides par l'amalgame de sodium et un acide minéral étendu. On obtient un mélange d'aldéhyde et d'alcool dont on sépare la première au moyen du bisulfite.

C'est d'après cette méthode que fut découverte la métoxybenzaldéhyde.

L'année suivante, Tiemann et Ludwig²⁾ découvrent une nouvelle synthèse au moyen de laquelle ils préparent la même aldéhyde. Elle réside dans la transformation des nitroaldéhydes en oxyaldéhydes par réduction du groupe nitro en amine, diazotation de celle-ci et décomposition du dérivé diazoïque formé.



Ces trois réactions peuvent avoir lieu en une opération : La métanitrobenzaldéhyde est réduite par le chlorure stanneux en solution acide, puis après dilution elle est diazotée avec la quantité théorique de nitrite de soude. On chauffe ensuite à 60°, puis à l'ébullition. Après refroidissement on filtre, puis on extrait l'oxyaldéhyde brute par l'éther. La solution étherée doit encore être purifiée, car le chlorure stannique est sensiblement soluble dans l'éther. On évapore la solution à sec, on la reprend par l'eau puis on précipite l'étain à l'état d'hydroxyde par l'ammoniaque, on filtre, rend la solution acide et extrait l'aldéhyde pure à l'éther.

Bouveault³⁾, en 1897, découvrit une nouvelle synthèse au moyen de l'éther chloroxalique applicable

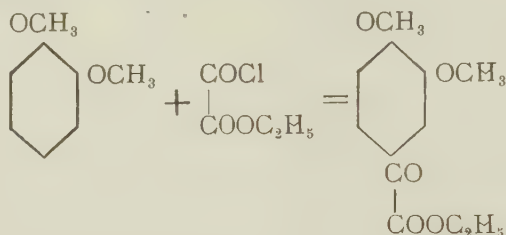
¹⁾ B., 14, p. 969 (1881).

²⁾ B., 15, p. 2843 (1882).

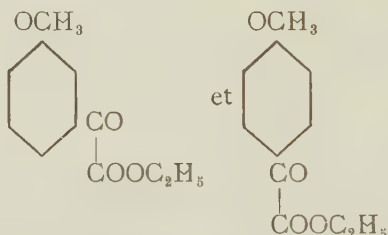
³⁾ Bl. (3), 17. 942 (1897).

aussi bien aux carbures qu'aux éthers des phénols, mais non pas à ces derniers.

Il fait réagir l'éther chloroxalique en présence de chlorure d'aluminium sur les éthers, tels que l'anisol, la diméthylpyrocatechine ou vératrol, la diméthylrésorcine, etc.

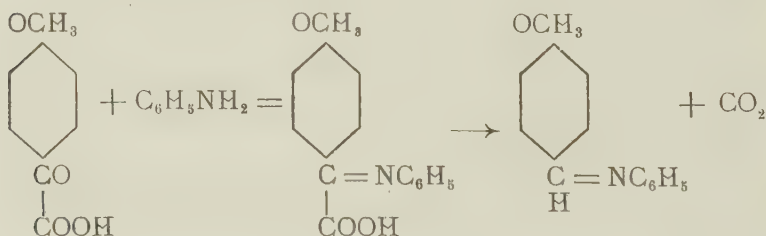


Dans le cas de l'anisol il y a formation de deux isomères, le méta et le para,



que l'on sépare facilement par cristallisation fractionnée, dans les autres cas il ne se forme qu'un seul dérivé.

Par saponification de l'éther on obtient l'acide cétonique, qu'on transforme ensuite en aldéhyde en le chauffant avec l'aniline :

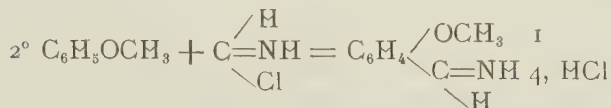
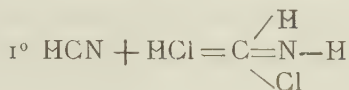


Un an plus tard, Gattermann¹⁾ publie un long travail

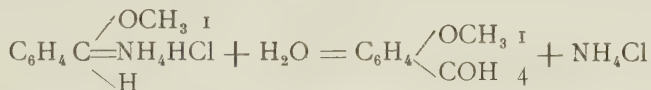
¹⁾ B., 31, p. 1149 (1898).

sur une nouvelle synthèse d'aldéhydes, découverte par lui et qu'il élabore avec ses élèves.

Il introduit en présence de chlorure d'aluminium du gaz chlorhydrique dans un mélange d'éther phénolique et d'acide cyanhydrique dissous dans le benzène. Les réactions sont les suivantes :



Le produit de la réaction est versé sur la glace et l'aldimine obtenue saponifiée par l'acide chlorhydrique à chaud.



Peu de temps après, Gattermann et Berchermann ¹⁾ constatent que la réaction a lieu également avec les phénols et que les rendements en sont excellents, les conditions opératoires restant les mêmes. Les auteurs revendiquent pour leur méthode les avantages suivants sur celle de Reimer et Tiemann :

1° Très bons rendements.

2° Formation d'un seul dérivé.

3° Introduction d'un seul groupe CHO dans l'éther ou le phénol. Pas de formation de dialdéhydes difficiles à éliminer.

4° Pas de condensation des aldéhydes déjà formées avec les phénols ni formation de résines ou goudrons.

5° La réaction a lieu également avec des phénols comme le pyrogallol ou l' α -naphtol qui ne réagissent pas avec le chloroforme.

La synthèse de Gattermann fait l'objet du

¹⁾ B., 31, p 1765 (1898).

D.R.P. 101333¹⁾ des « Farbenfabriken vormals F. Bayer ».

Peu de temps après, Gattermann et Kœbner²⁾ constatent que dans la réaction indiquée plus haut, la présence de chlorure d'aluminium n'est pas indispensable, surtout pour les phénols polyvalents comme la résorcine ou la phloroglucine. Dans ce cas les auteurs préconisent comme solvant l'éther plutôt que le benzène. On peut alors isoler les produits intermédiaires et en étudier les propriétés. Pour le pyrogallol et l' α -naphthol il est avantageux d'opérer en présence de chlorure de zine³⁾, ce qui facilite beaucoup l'opération.

Ces modifications font l'objet du brevet additionnel D.R.P. 106508 des « Farbenfabriken Bayer »⁴⁾.

En résumé voici sous forme de tableau les conditions opératoires pour les différents phénols et éthers.

	SOLVANT	CONDENSATEUR
1. Ethers phénoliques	Benzène	Chlorure d'aluminium
2. Phénols monovalents de la série benzénique	Id.	Id.
3. Phénols polyvalents de la même série	Ether	Chlorure de zinc
4. Id.	Id.	Aucun.
5. Phénols monovalents de la série naphthalénique	Id.	Chlorure de zinc

Cette synthèse, malgré ses nombreux avantages, ne paraît pas avoir grand avenir dans l'industrie, à cause des dangers que présente la manipulation de grandes quantités d'un produit aussi volatil et vénéneux que l'acide cyanhydrique.

¹⁾ C., 1901, 1, 960.

²⁾ B., 32, 278 (1899).

³⁾ G. et Horlacher, Ber., 32, 284 (1899).

⁴⁾ C., 1901, 1, 1742.

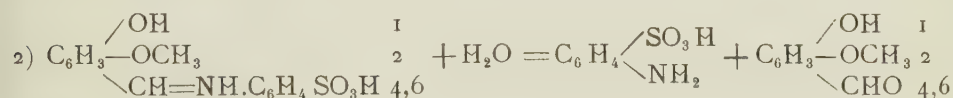
En 1900, la maison Geigy & Cie¹⁾, de Bâle, a pris un brevet pour protéger le procédé suivant :

On fait agir de la formaldéhyde et une hydroxylamine aromatique ou son acide sulfonique sur un phénol ou un éther phénolique.

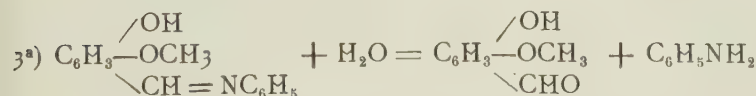
Il se forme un dérivé benzyldénique que l'on décompose par ébullition avec les acides dilués ou les alcalis. On peut ensuite isoler les aldéhydes à l'état de sels de plomb.

On peut également transformer les dérivés benzyldéniques en azométhines insolubles dans l'eau par l'aniline ou la toluidine et saponifier ces dernières au moyen d'alcalis ou de bisulfites.

Comme dans le procédé Reimer-Tiemann, il y a formation des deux isomères ortho et para. Le mécanisme de la réaction est le suivant :



ou bien :



En 1901 également, Scholl & Bertsch²⁾ publient une nouvelle synthèse de polyoxyaldéhydes, se basant sur l'action du fulminate de mercure sur les phénols polyvalents. Cette réaction donne de bons rendements

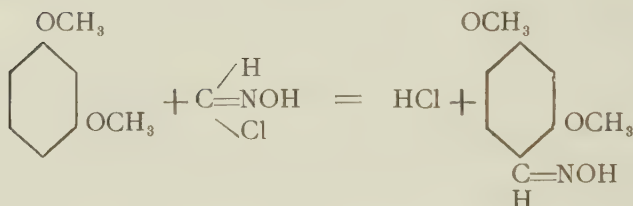
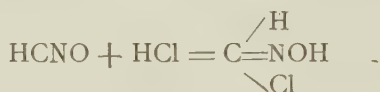
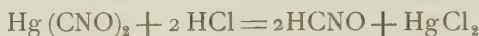
¹⁾ C., 1900, 1, 523 et D. R. P. 105785.

²⁾ B., 34, 1441 (1901).

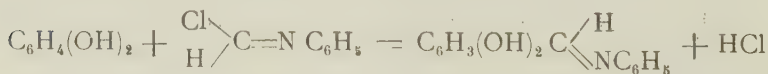
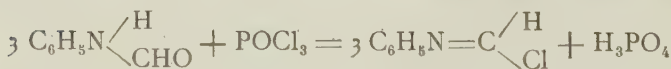
avec les phénols ayant leur hydroxyles en méta, et ayant la position para libre.

Dans un mélange de fulminate de mercure et du phénol dissous dans de l'éther, on introduit à une température inférieure à zéro du gaz chlorhydrique jusqu'à saturation. On laisse ensuite reposer 12 heures ; pendant ce temps les aldoximes se forment et précipitent partiellement. On verse ensuite le tout sur de la glace et l'on extrait l'oxime à l'éther ; puis on la purifie en la transformant en chlorhydrate et en la reprecipitant par l'alcali à l'état de base. Par saponification on obtient l'aldéhyde.

Le mécanisme de la réaction est le suivant :



La dernière synthèse d'oxyaldéhydes publiée est celle de Dimroth & Zœppritz¹⁾, datant de 1902. Elle consiste en l'action de la formanilide sur les phénols polyvalents, tels que la résorcine ou le pyrogallol en présence d'oxychlorure de phosphore et saponification du produit obtenu d'après le schéma ci-dessous :



¹⁾ B., 35, 993 (1902).

On dissout les quantités moléculaires de phénol et de formanilide dans l'éther, puis on ajoute un tiers de molécule d'oxychlorure de phosphore. On laisse reposer 12 heures, puis on chauffe le mélange avec 20 parties de soude caustique à 3%. On distille l'aniline mise en liberté à la vapeur et on extrait l'aldéhyde à l'éther.

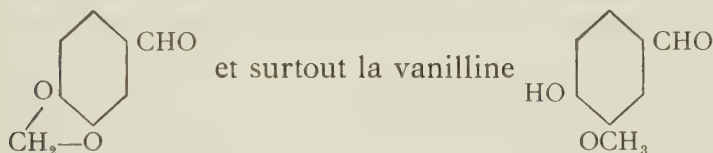
Le nombre d'aldéhydes fabriquées sur une très grande échelle dans l'industrie est assez restreint.

Dans la fabrication des colorants la benzaldéhyde joue un rôle très important ainsi que ses dérivés nitrés et chlorés.

Dans l'industrie des parfums les aldéhydes principalement employées sont : L'aldéhyde cinnamique



nommé « aubépine »), l'héliotropine ou pipéronal



Cette dernière est préparée par oxydation de l'eugénol, et également par synthèse, d'après la méthode de Reimer-Tiemann, en traitant le gaïacol par le chloroforme.

DEUXIÈME PARTIE

Réactions générales des aldéhydes aromatiques.

Les réactions générales des aldéhydes sont la fonction corrélatrice d'une part du groupe aldéhydrique ou formyle, CHO, caractéristique pour cette classe de corps, d'autre part du noyau benzénique auquel le groupe formyle est lié.

Les oxyaldéhydes contenant le groupe OH dans le noyau benzénique manifestent en général les mêmes réactions que les aldéhydes simples, mais d'autre part, comme elles dérivent des phénols, elles possèdent les propriétés de cette classe de corps et se différencient des aldéhydes simples de la même manière que les phénols des hydrocarbures.

Les oxyaldéhydes alcoylés sont des dérivés d'éthers phénoliques. Comme ceux-ci montrent dans beaucoup de réactions la plus grande analogie avec les hydrocarbures, les alcoyloxyaldéhydes se rapprochent plutôt des aldéhydes simples non substitués.

Réactions basées sur les modifications du groupe aldéhyde.

I. Oxydation.

Les agents oxydants, tels que l'acide nitrique, le bichromate de potassium et l'acide sulfurique dilué, les permanganates alcalins, le peroxyde de manganèse

additionné d'acide, l'oxyde d'argent ammoniacal transforment les aldéhydes en acides.



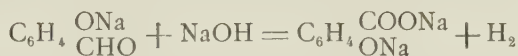
Beaucoup d'aldéhydes, en particulier la benzaldéhyde, ses homologues et ses produits de substitution simples s'oxydent déjà à l'air à la température ordinaire.

Dans ces conditions ce n'est point l'acide qui se forme en premier lieu, mais un peroxyde $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$ peu stable qui transporte ensuite sur une nouvelle molécule d'aldéhyde son excès d'oxygène.



Les oxyaldéhydes semblent beaucoup plus stables à l'air que les aldéhydes ordinaires. On ne peut les transformer en acides que par des procédés spéciaux, car le noyau phénolique est beaucoup moins stable que le noyau benzénique. Pour arriver au but, il faut « protéger » le groupe phénolique en y remplaçant l'hydrogène par un radical acide organique ou minéral ou un groupe alcoylique.

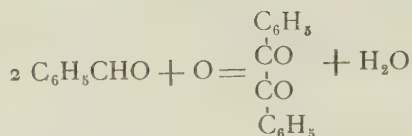
Seuls les alcalis fondants oxydent nettement les oxyaldéhydes avec dégagement d'hydrogène.



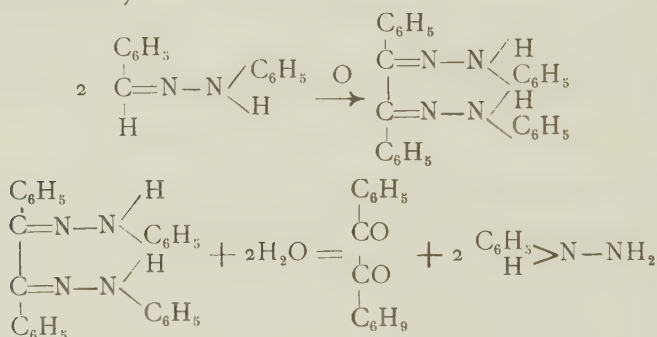
Si l'on fait agir les alcalis en solution aqueuse on n'obtient, au moins dans le cas des aldéhydes simples, pas de dégagement d'hydrogène, mais celui-ci se fixe sur une autre molécule, la réduisant à l'état d'alcool.



L'oxydation des oxyaldéhydes à l'état de dicétones est théoriquement possible, mais n'a pas encore été *directement* réalisée, bien qu'indirectement elle soit possible de deux façons différentes.

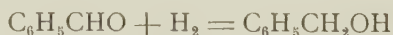


On peut ou bien passer par benzoïne $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-CHOH-C}_6\text{H}_5$ que l'on obtient très facilement par l'action du cyanure de potassium en solution alcoolique sur l'aldéhyde, ou bien on oxyde la phénylhydrazone en solution alcaline par l'air à la température du bain-marie¹⁾.



Réduction.

Les réducteurs comme l'amalgame de sodium et l'eau, le sodium et l'alcool absolu transforment les aldéhydes en alcools primaires.



Dans des conditions particulières, par exemple, en employant la poudre de zinc en présence d'alcali, d'ammoniaque ou d'acide on obtient l'hydrobenzoïne $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH-CHOH-C}_6\text{H}_5$ les deux carbones du groupe aldéhyde s'unissant entre eux.

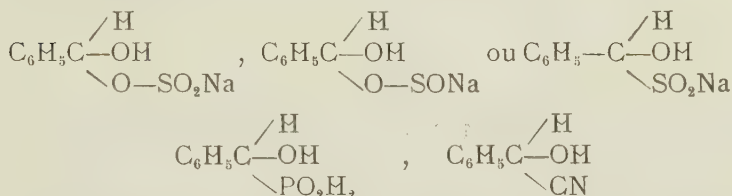
Les réducteurs très énergiques, tels que l'acide iodhydrique à température élevée ou le phosphore et l'iode donnant des hydrocarbures.



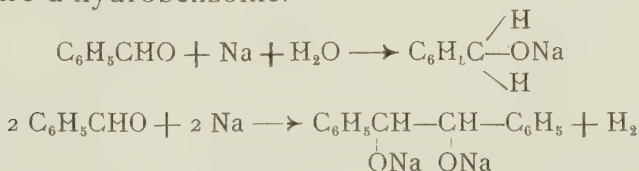
¹⁾ Biltz, Ann., 305, p. 171.

Additions diverses

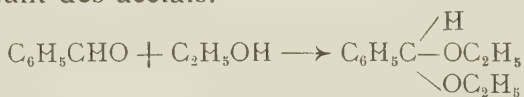
L'hydrogène $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ est, comme nous venons de le voir, susceptible de s'ajouter au groupe CHO des aldéhydes. Les combinaisons du type H-X, tels que H-OSO₂Na, H-SO₂Na, H-PO₂H₂, H-CN réagissent facilement et donnent des produits d'additions cristallisés :



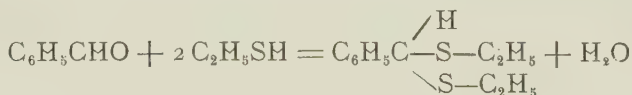
Le sodium métallique réagit avec une grande facilité et s'additionne aux produits de réduction formés. En présence d'eau il y aura formation de l'alcoolate de soude correspondant, sans eau par contre d'hydrobenzoïne.



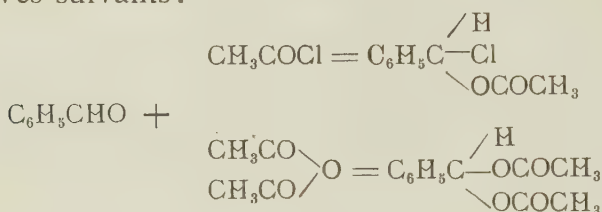
Dans certaines conditions et aux moyens d'agents appropriés, comme par exemple en chauffant sous pression avec de petites quantités d'acide, les alcools aliphatiques peuvent être additionnés aux aldéhydes, en donnant des acétals.



Les thioalcools ou mercaptans réagissent en présence d'acide chlorhydrique et produisent les mercaptals ou thioacétals :

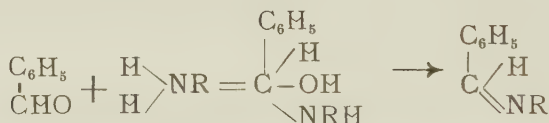


Les anhydrides ou chlorures d'acides organiques entrent également en réaction avec formation des dérivés suivants :



Action de l'ammoniaque et des amines substituées.

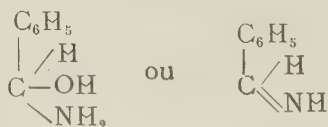
Lorsqu'une aldéhyde aromatique entre en réaction avec l'ammoniaque ou ses dérivés, il y a toujours d'abord addition, puis élimination d'eau et formation d'une double liaison.



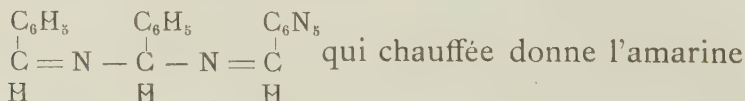
Dans certains cas le produit d'addition est facile à isoler, dans d'autres l'élimination d'eau est presque instantanée.

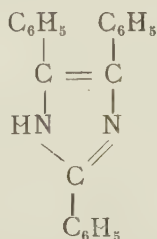
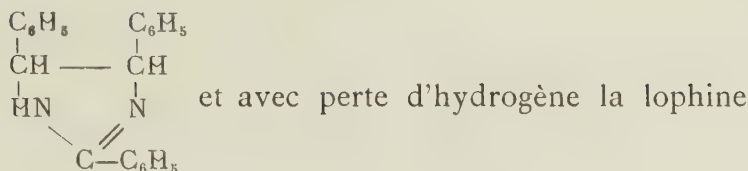
Dans le cas de l'ammoniaque simple la réaction est assez complexe.

Deux molécules du composé primitif

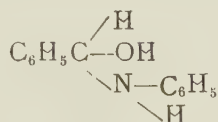


réagissent sur une molécule d'aldéhyde avec formation de l'hydrobenzamide :



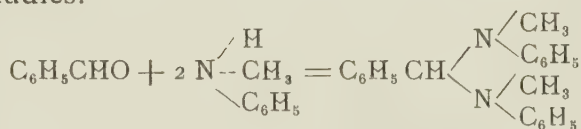


Les amines primaires fournissent déjà à froid des aldimines telles que $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$ appelées aussi azométhines ou benzylidène-amines. Ces dérivés sont des chromogènes puissants. Intermédiairement il y a formation d'un produit d'addition



que l'on peut isoler dans la plupart des cas¹⁾.

Les amines secondaires paraissent également s'additionner, mais les dérivés obtenus ont été très peu étudiés.



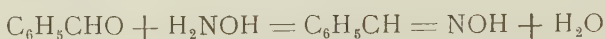
Les amines tertiaires sont sans action dans ces conditions.

Toutefois les amines aromatiques primaires, secondaires ou tertiaires mixtes telles que l'aniline et ses produits de substitutions peuvent, en présence de certains agents, réagir avec leurs noyaux benzéniques en donnant des dérivés du di- ou du triphénylméthane.

¹⁾ Dimroth et Zæppritz, B., 35, 984.

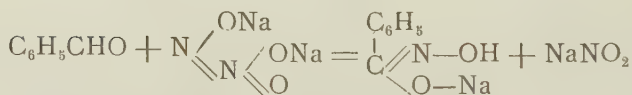
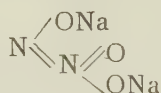
Je reviendrai sur ces intéressantes combinaisons au chapitre des condensations du noyau benzénique.

De même que l'ammoniaque, l'hydroxylamine réagit avec les aldéhydes avec élimination d'eau immédiate, mais ici la réaction s'arrête à la première phase avec formation d'une oxime.



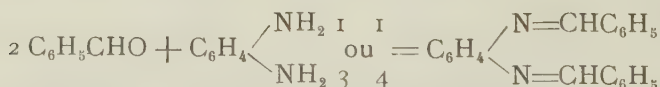
Les hydroxylamines α substituées NH_2OR réagissent de même. Les β substituées telles que la phénylhydroxylamine $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ ne réagissent pas.

La dihydroxylamine d'Angeli¹⁾ $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ donne l'acide hydroxamique. (En pratique on se sert du sel de soude de l'acide nitronique correspondant



L'action de la trihydroxylamine $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ (acide nitreux $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$) ne semble pas encore avoir été étudiée.

Les diamines aromatiques de la série méta et para réagissent comme deux molécules d'une monamine.



Les azométhines obtenues sont fortement colorées. Les orthodiamines par contre donnent par suite d'une

¹⁾ A. Angeli, Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. Stuttgart, 1908,

migration curieuse des liaisons les aldéhydines ou imidazols.

L'hydrazine $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ - \text{H} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ peut réagir en donnant :



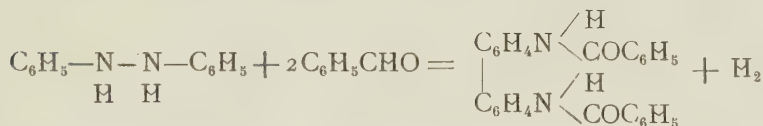
mais le premier de ces dérivés ne peut être directement obtenu.

Les hydrazines monosubstituées et les substituées asymétriques réagissent avec leur groupe NH_2 libre.

Les hydrazones obtenues ont la constitution :



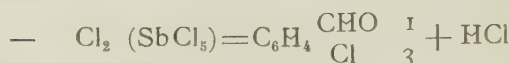
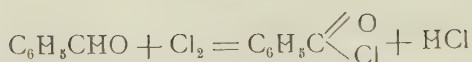
Quant aux hydrazines disubstituées symétriques (dérivés hydrazobenzoniques), elles semblent donner en présence de chlorure de zinc les dibenzoyl-benzidines, les deux hydrogènes en excès réduisant sans doute une autre molécule d'hydrazobenzène ou d'aldéhyde.



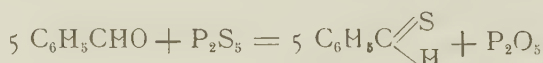
Les halogènes agissent sur les aldéhydes d'une façon différente suivant les conditions :

Ainsi à chaud le chlore et le brome substituent l'hydrogène du groupe aldéhydique en donnant les chlorures acides ; en présence de substances catalytiques comme le perchlorure de fer ou le trichlorure d'antimoine ils substituent l'hydrogène du noyau benzénique. — L'iode paraît être sans action.

Le pentachlorure de phosphore substitue l'oxygène du groupe aldéhydique.



Le pentasulfure de phosphore réagit d'une façon analogue au chlorure :



Condensations.

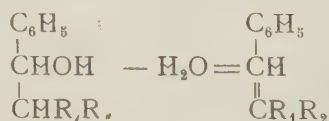
Dans ce chapitre je compte énumérer un certain nombre de réactions très intéressantes dans lesquelles la molécule de l'aldéhyde est augmentée d'un ou plusieurs atomes de carbone.

Le groupe CHO réagit très facilement avec le groupe $\text{CH}_2\text{R}_1\text{R}_2$ quand R_1 et R_2 ou du moins l'un des deux a un caractère fortement électro-négatif.

Il y a dans tous les cas en premier lieu addition, « aldolisation » :



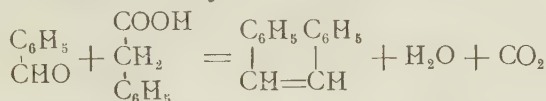
qui est souvent suivie d'une élimination ultérieure des éléments de l'eau et de la formation d'une double liaison des carbones.



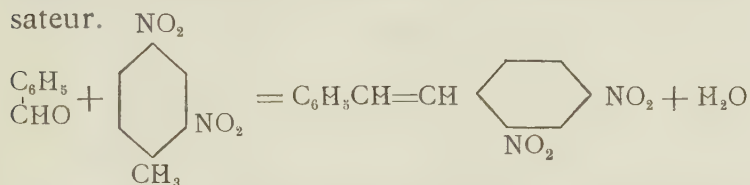
Ces réactions ont lieu en présence d'agents condensateurs variés. Je n'en citerai que quelques-uns à titre d'exemple; ce sont les acides, les alcalis, l'éthylate de sodium, la pipéridine, la diéthylamine,

le chlorure de zinc anhydre, l'acétate de potassium anhydre, etc.

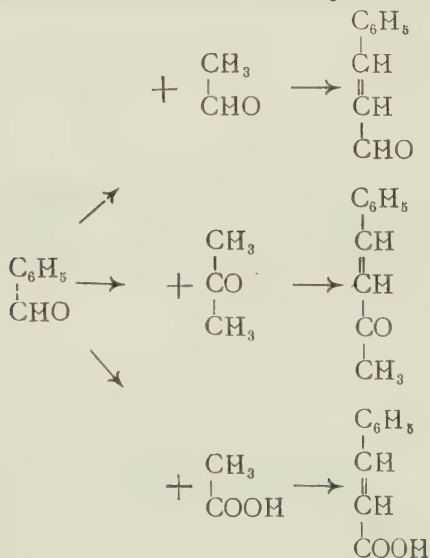
Avec l'acide phénylacétique en présence d'acétate de soude la benzaldéhyde donne le stilbène :

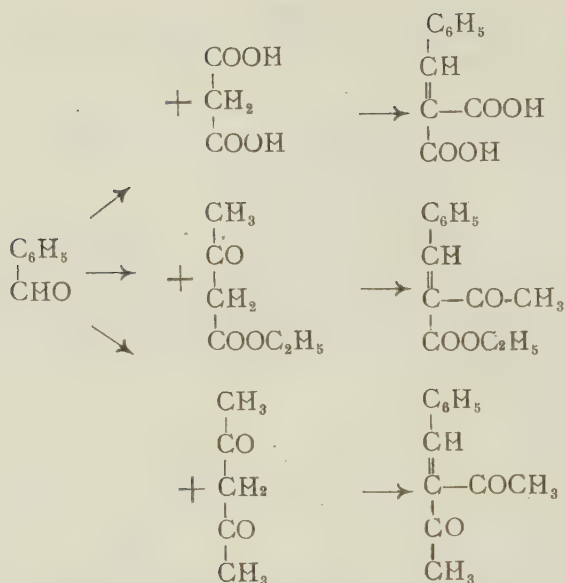


En substituant dans cette réaction le dinitrotoluène à l'acide phénylacétique on obtient le stilbène dinitré. Dans ce cas l'éthylate de sodium sert d'agent condensateur.

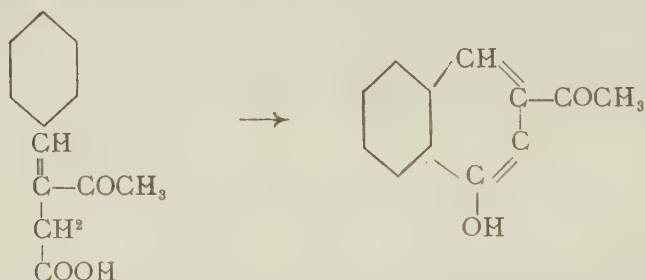


Avec l'aldéhyde éthylique la benzaldéhyde donne l'aldéhyde cinnamique, avec l'acétone la cinnamyl-méthylcétone, avec l'acétate de soude ou l'éther acétique, l'acide cinnamique ou son éther, avec l'acide malonique l'acide cinnamyl-malonique, avec l'éther acétylo-acétique l'éther acétylocinnamique, avec l'acétylacétone la benzilidène acétylacétone.

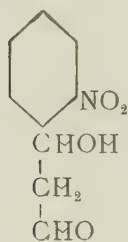




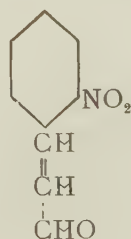
Notons aussi que l'acide benzallévulique obtenu avec l'acide lévulique et la benzaldéhyde peut se transformer en acéto- α -naphтол.

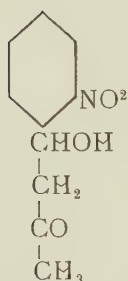


Avec certains dérivés de la benzaldéhyde, les nitrobenzaldéhydes notamment, on peut isoler les aldols intermédiairement formés dans les cas énumérés ci-dessus :

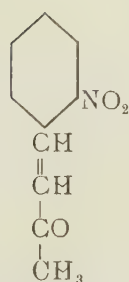


qui donne ensuite
par l'action
de déshydratants

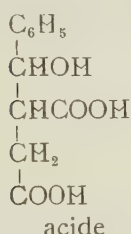




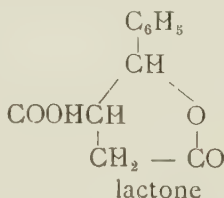
qui donne ensuite
par l'action
de déshydratants



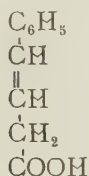
Dans le cas de l'acide succinique l'aldol s'obtient toujours et donne lieu à la formation d'un acide lactonique, l'acide phénylparaconique.



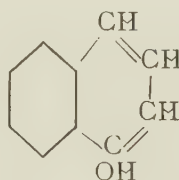
—H²O =



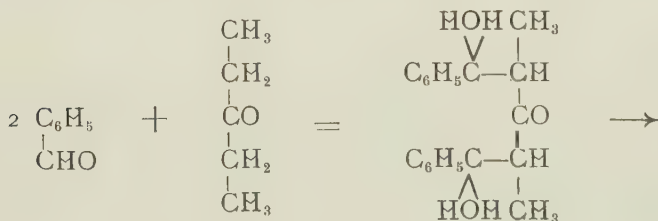
Cet acide est particulièrement intéressant parce que sous l'influence de la chaleur il se transforme en acide phénylisocrotonique puis en α -naphtol.

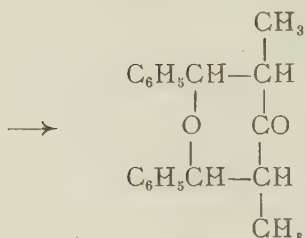


→

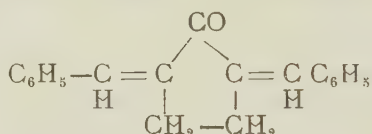


La diéthylcétone donne avec deux molécules de benzaldéhyde un aldol qui se transforme en un dérivé pyronique par suite de l'élimination des éléments de l'eau.

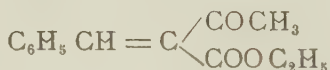




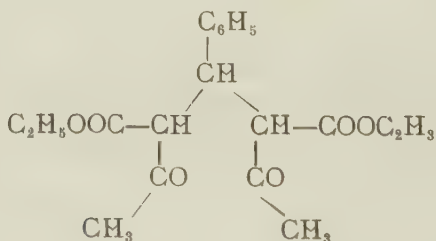
Les cétones cycliques, par contre, telles que l'adipine
 cétone $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ réagissent avec deux molécules de
 benzaldéhyde en donnant des dérivés dibenzaliques.



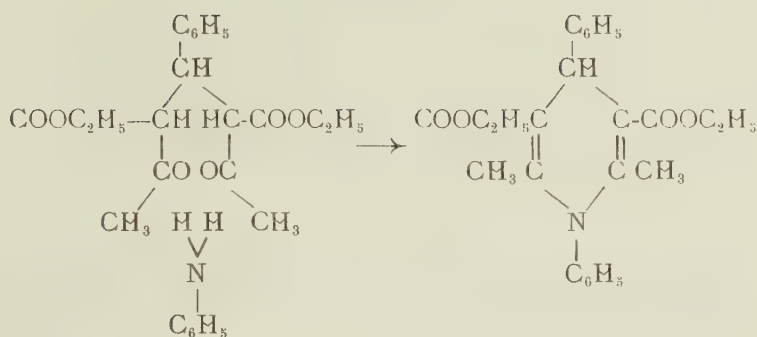
Avec l'éther acétylacétique on obtient, comme je
 l'ai indiqué plus haut, l'éther acétylocinnamique :



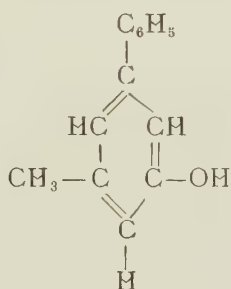
Si l'on opère la condensation en présence de
 diéthylamine ou de pipéridine, deux molécules d'éther
 acétylacétique entrent en réaction et l'éther benzal-
 diacétoacétique est formé.



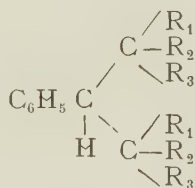
Si l'on opère par contre en présence d'ammoniaque
 ou d'une amine primaire, celle-ci réagit à son tour
 sur ce dérivé avec formation d'une dihydropyridine
 complétée.



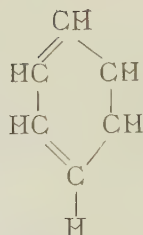
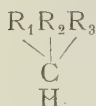
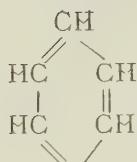
Quant à l'éther benzaldiacétyloacétique on peut par déshydratation, saponification et oxydation ultérieure le transformer en un dérivé benzénique, le méta-méthyle métaoxydiphényle.



La réaction décrite plus haut peut avoir lieu également avec des dérivés $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CH}$. Dans ce cas il y a toujours en premier lieu formation d'aldol, et celui-ci réagit le plus souvent avec une seconde molécule du dérivé $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CH}$ en donnant :

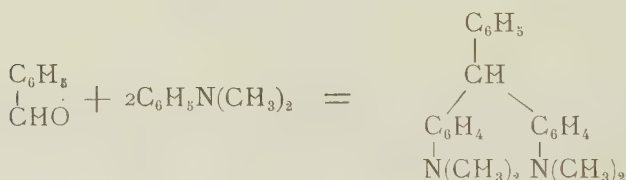


Un cas particulièrement intéressant de cette réaction est celui où $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ sont représentés par le groupe C_6H_5 .

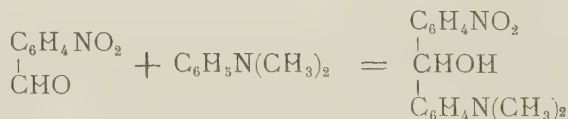


C'est le cas du benzène ainsi que de ses produits de substitution oxy- ou aminés. Le groupe amine peut encore être substitué, par exemple $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, etc.

En présence de chlorure de zinc ces corps réagissent en donnant des dérivés de triphénylméthane.

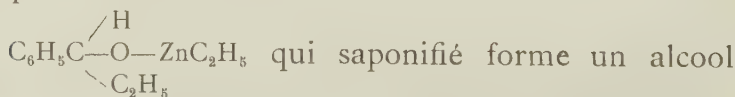


En travaillant par contre avec un excès d'acide chlorhydrique les dérivés du diphenylméthane sont obtenus.



Au point de vue industriel ces réactions sont d'une importance capitale.

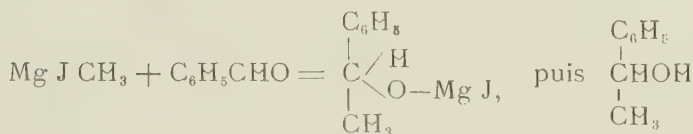
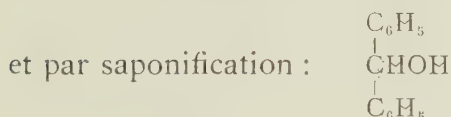
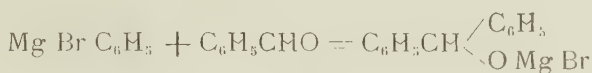
Un autre genre de réaction des aldéhydes aromatiques est celui où on les fait agir sur des dérivés organo-métalliques. Le zinc-éthyle $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ donne le produit d'addition.



secondaire le phényl-éthyl-carbinol $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHOHC}_2\text{H}_5$.

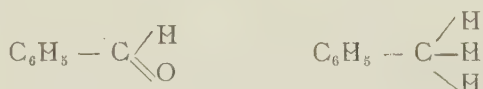
Les composés phénylo ou alcoylo magnésiques

découverts par Grignard réagissent de la même façon ;
il se forme



Réactions basées sur la modification du noyau benzénique.

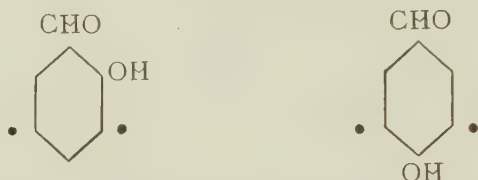
Le noyau benzénique des aldéhydes conserve ses réactions générales. Grâce à la présence du groupe électronégatif CHO la substitution des atomes d'hydrogène dans la benzaldéhyde s'effectue plus difficilement que dans le benzène, ou plutôt le toluène qui lui est plus directement comparable.



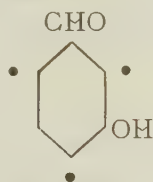
Le noyau benzénique se laisse nitrer, halogéner, sulfoner. Mais tandis que dans le cas du toluène la substitution a lieu en ortho et para et seulement dans une proportion minime en méta, il se forme dans le cas de la benzaldéhyde surtout du dérivé méta.

Lors de la nitration on obtient en outre 20% du dérivé ortho, mais pas trace de para. Lors de la sulfonation ou de l'halogénéation on n'a pas encore constaté la formation d'isomères.

Les oxyaldéhydes qui ont à la fois le caractère d'aldéhydes et de phénols se laissent substituer beaucoup plus facilement que les aldéhydes simples. Le groupe hydroxyle exerce son action orientante aussi bien que le groupe formyle. Dans le cas de l'ortho et de la para oxybenzaldéhyde les deux groupes orientent dans le même sens, c'est-à-dire en 3 et 5.



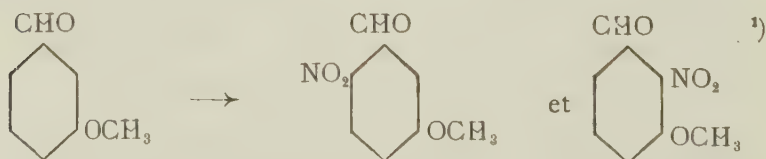
Pour la méthoxybenzaldéhyde le groupe CHO dirige en 5, l'hydroxyle par contre porte la substitution en 2, 4 et 6. C'est cette dernière action qui prédomine, les dérivés 5 ne se formant pas du tout.



Les oxyaldéhydes alcoylées telles que $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{CHO} \end{matrix}$ ortho, méta et para se comportent à la fois comme des aldéhydes et des éthers phénoliques.

Il semble, d'après le peu que l'on sait sur cette question jusqu'à présent, que les hydroxyles alcoylées exercent l'action orientante prédominante.

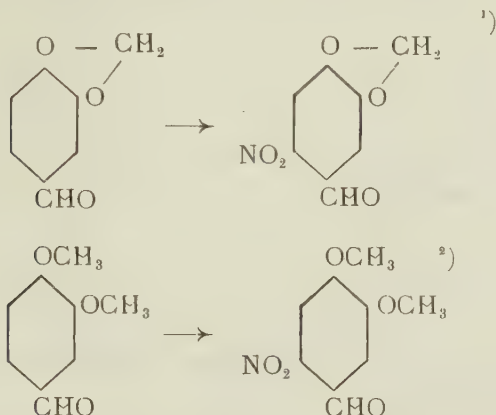
La méthylméthoxybenzaldéhyde donne à la nitration les dérivés suivants :



et non le dérivé méta-substitué.

¹⁾ B. 15, 2052, 3052, Tiemann et Ludwig.

Le pipéronal, ainsi que l'aldéhyde vératrique ne donnent que des nitrodérivés ortho.



Grâce à la présence du groupe hydroxyle les oxyaldéhydes se combinent aisément aux dérivés diazoïques en donnant des colorants azoïques contenant le groupe aldéhyde. Cette réaction, sur laquelle je reviendrai plus tard, ne paraît pas avoir été étudiée jusqu'à présent. En tous cas les manuels de chimie aromatique ne la mentionnent pas.

Réactions particulières des aldéhydes ortho-substitués.

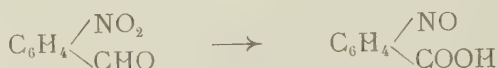
Lorsqu'une substitution d'hydrogène dans la benzaldéhyde a lieu dans la position ortho vis-à-vis du groupe aldéhydrique, on observe souvent des réactions qui n'ont pas lieu dans les séries méta et para.

¹⁾ Fittig et Remsen, Ann. 159, 134.

²⁾ Pschorr et Sumuleanu, Ber. 32, 3406 et 3412.

En voici quelques exemples :

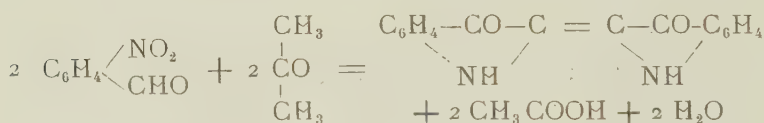
L'orthonitrobenzaldéhyde se transforme sous l'action de la lumière en acide orthonitrosobenzoïque.



La même aldéhyde fournit par une réduction ménagée l'anthranile.



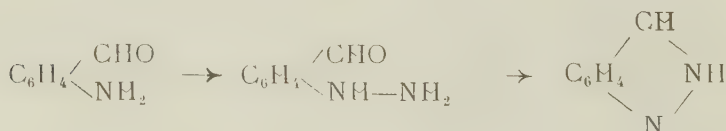
Traité par la soude caustique en présence d'acétone elle donne l'indigo.



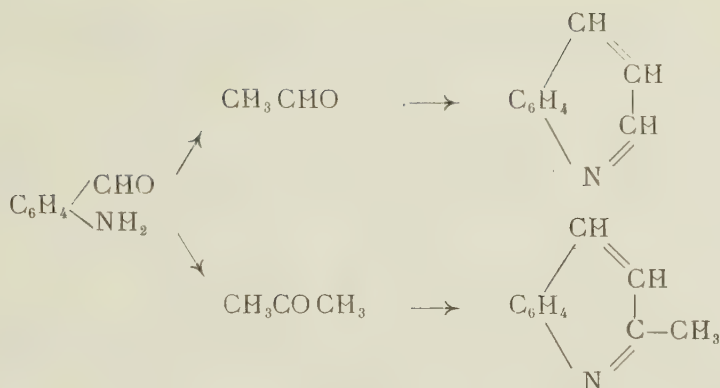
Avec une trace d'alcali ou de sulfite il y a formation du produit intermédiaire $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ que les alcalis caustiques transforment en indigo.

L'ortho-chlorobenzaldéhyde, chauffée avec des sulfites neutres donne le dérivé orthosulfonique. (Cette réaction n'a pas encore été essayée dans la série para, il n'est pas impossible qu'elle y réussisse également.)

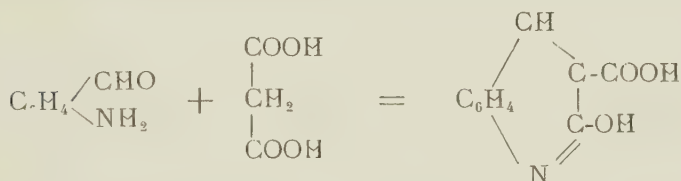
Lors de la préparation de l'hydrazine de l'ortho-aminobenzaldéhyde il y a immédiatement élimination d'eau et formation d'indazol.



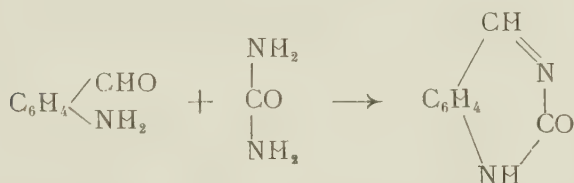
Condensée avec l'aldéhyde acétique ou l'acétone, l'orthoamidobenzaldéhyde donne la quinoléine ou la quinaldine.



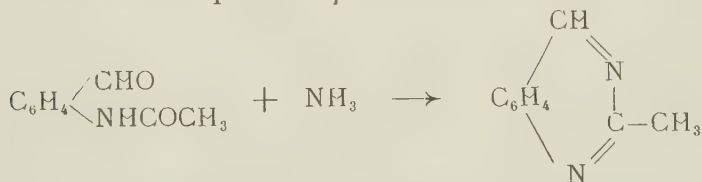
Avec l'acide malonique la même aldéhyde donne l'acide carbostyrlcarboxylique.



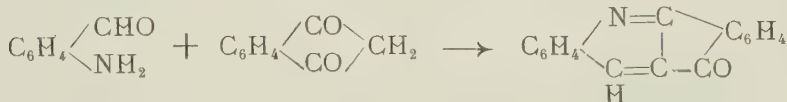
avec l'urée elle forme la quinazolone.



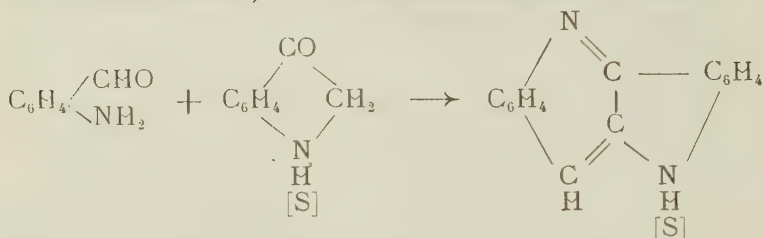
Les dérivés acyliques de la même aldéhyde donnent avec l'ammoniaque des quinazolines.



Avec l'indanedione on obtient une phénylquinolylèneécétone.



Avec l'indoxyle et le thioindoxyle l'indoline (quinoline de Fichter) et la thioindoline sont formées

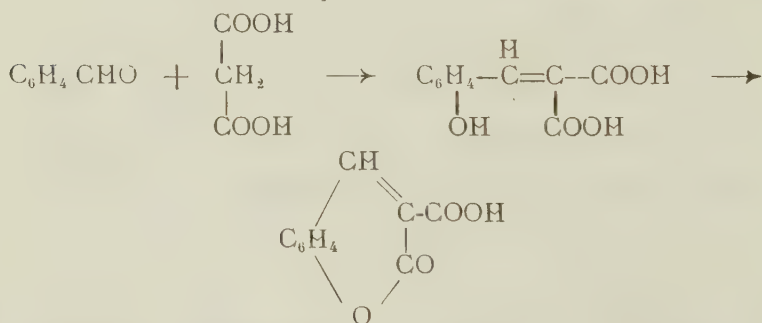


Les condensations des orthooxyaldéhydes sont moins connues jusqu'à présent.

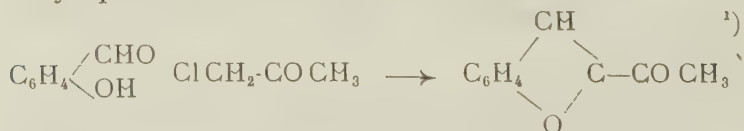
La mieux étudiée est la formation de la coumarine sous l'influence de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium anhydre.



Avec l'acide malonique la condensation à l'état d'acide coumarinocarbone et l'anhydrisation de ce dernier a lieu de la façon suivante :



Par l'action de l'acétone monochlorée sur l'aldéhyde salicylique l'acétocoumarone est formée :



¹⁾ Stærmer, B., 30, 1711.

Propriétés colorables des aldéhydes.

Le groupe aldéhyde est un auxochrome de même que le groupe nitro ou oxy, mais à un degré moindre. Les nitro-phénols donnent des sels colorés; il en est de même de certaines oxyaldéhydes, surtout de celles de l'orthosérie comme l'aldéhyde salicylique dont le sel de sodium est jaune intense. Toutefois la couleur est bien moins prononcée que pour les nitro-phénols. Tandis que l'orthonitrophénol est jaune et que son sel de sodium est rouge, l'aldéhyde salicylique est blanche et son sel de sodium jaune.

On peut faire apparaître la couleur dans les oxyaldéhydes par introduction de groupes auxochromes, même quand ils sont faibles comme le méthoxyle OCH_3 .

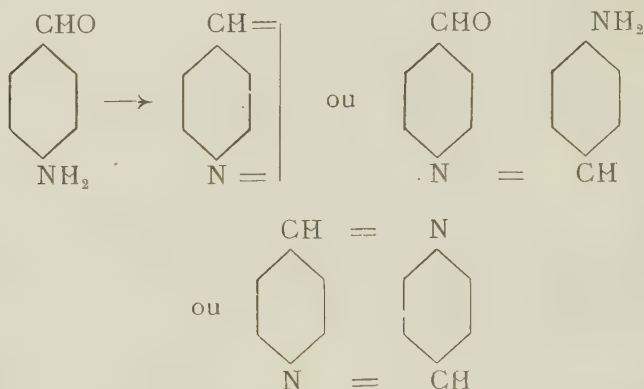
Ainsi l'aldéhyde salicylique est blanche tandis que l'orthovanilline ($\text{C}_6\text{H}_3, \text{CHO}:\text{OH}:\text{OCH}_3, 1:2:3$) est jaune. Sa couleur, quoique faible, est incontestable et se manifeste surtout lorsque la substance est en solution ou à l'état fondu. La paroxybenzaldéhyde est blanche par contre, ainsi que son dérivé méthoxylé, la vanilline.

Deux hydroxyles voisins introduits dans la benzaldéhyde lui donnent, sans grandement la colorer elle-même, la propriété d'un colorant à mordant. Cette particularité se manifeste faiblement dans l'aldéhyde protocatéchique ($\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}(\text{OH})_2, 1:3:4$) mais d'une façon plus prononcée dans l'aldéhyde pyrogallique ($\text{C}_6\text{H}_2\text{CHO}(\text{OH})_3, 1:2:3:4$) à qui la présence d'un troisième hydroxyle communique une coloration jaune clair.

Les dérivés azométhine et hydrazone de ces aldéhydes ortho-, di- ou polyhydroxylées sont de puissants colorants à mordant, sur lesquels je reviendrai plus tard.

Les aminoaldéhydes sont blanches à l'état pur. A l'état anhydrisé elles sont d'une coloration orangée

intense probablement due à la condensation de deux ou plusieurs molécules, ou même à une condensation intramoléculaire.



Elles sont solubles en jaune dans les acides et teignent faiblement la laine, la soie et le coton mordancé en tannin.

Les azométhines, hydrazones et phénylhydrazones dérivées des aldéhydes hydroxylées et amidées ont une couleur bien plus prononcée que celle des aldéhydes correspondantes simples et sont dans certains cas des colorants puissants.

TROISIÈME PARTIE

Partie expérimentale.

CHAPITRE PREMIER

Préparation de l'orthovanilline à l'état de pureté.

En préparant la vanilline d'après la méthode Reimer¹⁾ on obtient à côté de celle-ci un isomère qui a été isolé par Tiemann & Koppe en 1876²⁾.

Ces deux auteurs s'expriment à ce sujet de la façon suivante :

ALDÉHYDE β MÉTAMÉTHOXY-SALICYLIQUE. — Quand on soumet le mélange des deux aldéhydes à une distillation à la vapeur d'eau à la pression d'une et demie ou de deux atmosphères, le dérivé de l'aldéhyde salicylique passe avec la vapeur tandis que la vanilline reste dans le ballon à distiller. Il faut arrêter la distillation dès que la liqueur distillée ne présente plus que peu de gouttes d'huile, faute de quoi l'aldéhyde volatile est rendue impure par des traces de vanilline. On extrait l'aldéhyde des eaux par épuisement à l'éther. En évaporant celui-ci on obtient une huile jaune bouillant sans altération à 264—268° dans un courant de gaz carbonique.

L'aldéhyde est presque insoluble dans l'eau, facilement soluble par contre dans les dissolvants organiques comme l'alcool, le chloroforme et le benzène.

Elle a une odeur caractéristique rappelant celle de l'aldéhyde salicylique et prend une couleur jaune vif en

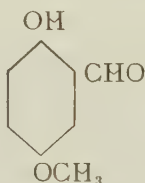
¹⁾ Voir page 27 et suivantes.

²⁾ B. 14, 2021.

présence d'alcali ou d'ammoniaque, comme d'ailleurs tous les dérivés de l'aldéhyde salicylique.

La peau est teinte en jaune vif par simple contact avec l'aldéhyde. Par le perchlorure de fer des solutions diluées de l'aldéhyde sont colorées en vert violacé. Cette coloration est immédiatement détruite par l'ammoniaque ou la soude. »

Les auteurs publient ensuite une analyse de l'aldéhyde et proposent de la nommer aldéhyde β métaméthoxysalicylique. La dénomination β est nécessaire pour différencier ce produit d'une autre aldéhyde métaméthoxysalicylique obtenue par Tiemann & Müller¹⁾ par l'action du chloroforme sur la monométhylhydroquinone et dont voici la formule :



Le sel de potassium de la β métaméthoxysalicylaldéhyde cristallise de l'alcool en aiguilles jaune vif, le dérivé ammoniacal est obtenu à l'état de poudre amorphe jaune par le mélange de solutions alcooliques de l'aldéhyde et d'ammoniaque.

Les auteurs se réservent de revenir sur ce sujet, mais depuis 1881, année de la publication de leur étude, plus rien n'a été publié.

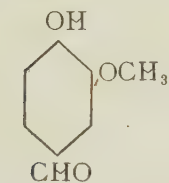
Il y a quelques années, M. Freyss, des Fabriques de Produits chimiques de Thann et de Mulhouse, remarqua, en étudiant la fabrication et la purification de la vanilline, que l'aldéhyde β métaméthoxysalicylique n'est point une huile, mais un corps cristallisant en belles aiguilles jaune clair, mais il ne publia point ses résultats.

¹⁾ B, 14, 1996.

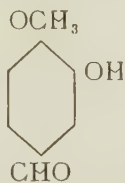
Grâce à l'obligeance de M. Freyss et des Fabriques de Produits chimiques, j'ai été mis en possession d'une certaine quantité de cette intéressante aldéhyde et je me propose de la soumettre à une étude détaillée, tant au point de vue chimique que physique, ainsi que d'en préparer un certain nombre de dérivés.

Le nom aldéhyde β métaméthoxysalicylique étant un peu long, je le remplace dans les lignes qui vont suivre par celui d'orthovanilline beaucoup plus simple.

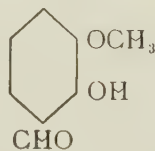
Cette abréviation paraît tout à fait légitime, un autre isomère de la vanille ayant reçu un nom analogue.



vanilline

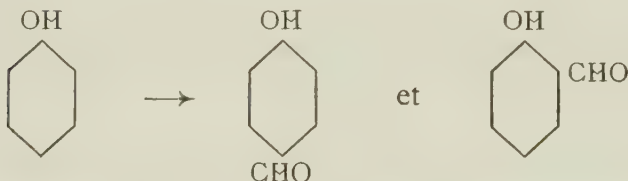


iso-vanilline¹⁾



ortho-vanilline

En premier lieu il était essentiel d'établir sur des bases certaines la constitution de l'orthovanilline. Tiemann et Koppe ont admis la formule indiquée ci-dessus par analogie avec l'aldéhyde salicylique. Cette hypothèse est bien fondée, car dans l'action du chloroforme sur le phénol ou ses dérivés on a (jusqu'à présent) toujours constaté l'entrée du groupe formyle à la fois en ortho et para vis-à-vis de l'hydroxyle.



Dans aucun cas on n'a constaté l'entrée du groupe aldéhydique en position méta, et comme, d'autre part,

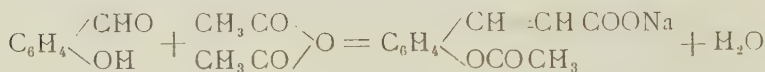
¹ Tiemann et Will, B., 14, 968.

la structure de la vanilline était sûrement celle d'un dérivé para, il ne restait pour son isomère que la formule ci-dessus.

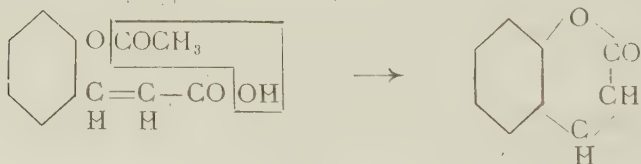
Il était néanmoins important de donner une preuve irréfutable de la justesse de la formule de Tiemann.

Cette preuve a été apportée par la formation d'une coumarine.

On sait qu'en faisant agir à haute température l'anhydride acétique sur les oxyaldéhydes en présence d'acétate de sodium ou de potassium anhydre, on obtient les sels des acides oxycinnamiques dans les trois séries.



Par l'action de déshydratants énergiques (en l'espèce l'excès d'anhydride acétique et l'acétate de sodium anhydre) les acides orthooxycinnamiques sont transformés en coumarines tandis que les dérivés méta et para restent inattaqués.



J'ai appliqué cette réaction à l'orthovanilline et j'ai obtenu l'orthométhoxycoumarine en beaux cristaux blancs fusibles à 89° dont je décrirai la préparation plus tard.

La formule de l'orthovanilline se trouve ainsi définitivement établie.

Description du produit brut et préparation de l'orthovanilline à l'état de pureté.

Deux produits ont été mis à ma disposition. C'étaient des résidus de la fabrication de la vanilline supposés être de l'orthovanilline presque pure.

L'un d'eux formait une masse de cristaux microscopiques jaune-gris un peu humide au toucher.

L'autre se présentait sous forme de magnifiques prismes ou aiguilles jaune d'or transparents dont la taille variait de un à huit centimètres environ. La surface de ces cristaux était couverte d'une huile jaune, enlevable au moyen de papier-filtre. D'après les informations que j'ai pu obtenir, ces cristaux se séparent lors du refroidissement du produit liquide et sont retirés avant la solidification complète de la masse.

Les deux échantillons dégagent une forte odeur aromatique, rappelant à la fois celle de l'aldéhyde salicylique et de la vanilline et teignent la peau humaine en jaune.

Le point de fusion du premier est très peu net et varie de 24 à 27°, celui du second est d'environ 25 à 26°, mais la fusion est peu régulière. J'essayai de purifier l'orthovanilline par des cristallisations successives de différents dissolvants, notamment de l'alcool pur ou dilué, mais sans obtenir de résultats satisfaisants.

Le plus souvent les solutions restaient à l'état de sursaturation pendant un temps plus ou moins long, puis l'aldéhyde se séparait subitement sous forme d'huile. Cette huile mettait un temps variant de quelques heures à plusieurs jours pour se solidifier, et donnait alors une masse cristalline humide colorée

en jaune. Souvent une assez grande partie restait liquide. Le point de fusion après plusieurs recristallisations s'élevait à peine d'un ou de deux degrés.

La seule impureté possible dans mes échantillons est la vanilline. Le gaïacol, point de départ de la fabrication des aldéhydes et toujours contenu dans les produits bruts, est éliminé dès le début des opérations de raffinage par un traitement au bisulfite qui forme avec les aldéhydes un produit d'addition cristallisé.

Je songeai donc à séparer les deux aldéhydes suivant les indications de Tiemann et Koppe, mais en prenant les précautions nécessaires pour empêcher la vanilline d'être entraînée par son isomère.

Ces auteurs indiquent qu'il faut distiller le mélange des aldéhydes avec de la vapeur d'eau d'une et demie à deux atmosphères, ce qui correspond à une température de 112 à 122°.

En conséquence je traitai une certaine quantité de vanilline *chimiquement pure* par la vapeur d'eau à diverses températures au-dessus de 100°.

Pour me rendre compte à partir de quelle température la vanilline distillerait avec la vapeur d'eau, je me servis comme indicateur du perchlorure de fer, dont la réaction avec la vanilline est extrêmement sensible.

J'employai pour la production de la vapeur la chaudière de Thiele qui permet la surchauffe avec la plus grande facilité.

Le ballon à distiller, chauffable au moyen d'un bain d'air, était réuni à la chaudière par un très court tube de caoutchouc.

Pour mesurer la température j'avais deux thermomètres, l'un à la sortie du surchauffeur, l'autre dans le ballon à distiller à la sortie de la vapeur. Jusqu'à une température de 110° au second thermomètre, la quantité de vanilline entraînée par la vapeur d'eau

est négligeable, quoique le perchlorure de fer eût donné dès 100° une très faible coloration bleu-verdâtre, augmentant avec la température. Ce n'est que vers 115° que des quantités appréciables de vanilline passaient; vers 120° elles étaient considérables. Pendant la durée de l'expérience, la température de la vapeur a été variée de 100 à 150° (mesurée au thermomètre du surchauffeur); elle est presque sans influence s'il se trouve de l'eau dans le ballon à distiller; ce n'est que lorsque les dernières traces d'eau ont été vaporisées que le second thermomètre accuse une élévation de température.

Le mode opératoire pour la purification est donc très simple: Il suffit de lancer un jet de vapeur humide (100°) sur le mélange des deux aldéhydes.

L'orthovanilline passe avec la plus grande facilité, tandis que la vanilline reste entièrement si l'on a soin de laisser toujours un peu d'eau dans le ballon à distiller.

L'orthovanilline se sépare des eaux distillées sous forme d'huile, puis, lors du refroidissement, en belles aiguilles jaunes très claires (presque blanches). Au contact de ces dernières, l'huile se solidifie presque immédiatement. La masse cristalline ainsi formée est notablement plus foncée que les aiguilles. Les eaux contiennent encore une certaine quantité d'aldéhyde qui peut être extraite au tétrachlorure de carbone après saturation avec du sulfate ou du chlorure de sodium.

J'examinai également le résidu dans le ballon à distiller. Outre une certaine quantité d'eau il s'y trouvait une poudre blanche floconneuse et un peu de résine noirâtre.

La poudre, assez soluble dans l'eau chaude, peut être séparée par filtration à chaud de la résine. En refroidissant, des aiguilles enchevêtrées fusibles à $80-81^{\circ}$ se séparent, à leur odeur on les reconnaît

immédiatement pour de la vanilline, dont d'ailleurs elles ont le point de fusion.

Afin d'être tout à fait certain je mélangeai cette substance à de la vanilline chimiquement pure et pris le point de fusion. Celui-ci n'était pas sensiblement abaissé.

En ajoutant à la vanilline ainsi obtenue de l'alcali ou de l'ammoniaque, on obtient une réaction jaune-clair, due à des traces d'orthovanilline. Celles-ci sont minimales, car elles ne peuvent être décelées par un abaissement du point de fusion.

(La réaction des alcalis avec l'orthovanilline est d'ailleurs presque aussi sensible que celle du perchlorure de fer.)

Pour me rendre compte de la composition approximative du produit brut, j'en distillai 100 gr. à la vapeur et j'obtins le résultat suivant :

Résidu dans le ballon à distiller (vanilline).....	27 gr.
Produit filtré des eaux distillées 34 gr.	
— extrait par le tétrachlorure de carbone après saturation des eaux par le chlorure de sodium (2 litres d'eau)	19 »
correspondant à orthovanilline	53 »
Pertes : produits restés dans les eaux, impuretés, goudrons et résines formées lors de la distillation (par différence)	30 »
Total	100 gr.

Le point de fusion de l'orthovanilline obtenue par distillation à la vapeur est 45.5°. Une deuxième distillation à la vapeur ne l'élève pas ; l'orthovanilline peut donc être obtenue *pure* par une seule distillation. L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène

Substance	0.2750 gr.
Acide carbonique.....	0.6330 »
Eau	0.1382 »

	Trouvé	Calculé pour $C_8H_8O_3$
Carbone %	62.80	63.15
Hydrogène %...	5.62	5.26

CHAPITRE II

Propriétés physiques de l'orthovanilline.

L'orthovanilline pure se présente sous forme de belles aiguilles jaune très clair lorsqu'elle a été cristallisée de l'eau. Sa coloration est beaucoup plus intense lorsqu'elle est cristallisée de dissolvants organiques. Elle fonce notablement par exposition à l'air et à la lumière.

A l'état liquide elle est jaune-clair. Cette coloration est due à l'action auxochronique du groupe méthoxyle, l'aldéhyde salicylique étant absolument blanche.

L'orthovanilline teint en bain acétique la laine chlorée ou non en jaune d'or très intense, la soie en jaune plus clair. Les teintures sur laine résistent parfaitement à un savonnage à froid, celles sur soie pâlissent un peu, un savonnage à chaud enlève presque complètement le colorant des deux fibres.

Le point de fusion de l'orthovanilline est 45.5, son point d'ébullition à la pression ordinaire 265—266°.

Même à l'état de pureté l'orthovanilline montre à un haut degré le phénomène de la surfusion.

Elle est assez peu soluble dans l'eau à la température ordinaire, mais beaucoup plus à chaud. Cette

propriété peut être avantageusement employée pour la recristallisation ; on obtient ainsi le produit beaucoup plus pur qu'avec les dissolvants organiques.

Sa solubilité dans ces derniers est variable, mais toujours beaucoup plus considérable que dans l'eau chaude.

DISSOLVANT	SOLUBILITÉ	COULEUR DES SOLUTIONS
Eau distillée	faible	jaune très clair
Alcool.....	très grande	jaune clair
Ether.....	—	—
Tétrachlorure de carbone	grande	—
Chloroforme	—	—
Benzène.....	—	—
Ligroïne	assez grande	presque incolore
Acide acétique glacial.....	grande	jaune très clair
Anhydride acétique.....	assez grande	—
Acide sulfurique concentré..	faible	'orangé rouge

L'orthovanilline a la curieuse propriété de former avec son isomère la vanilline des mélanges fondant à très basse température et pouvant rester en surfusion pendant un temps très long.

Pour élucider cette question j'ai déterminé les points de fusion de plusieurs mélanges des deux corps et j'en ai établi la courbe.

Il était impossible de prendre les points de fusion au moyen de tubes capillaires, parce que les mélanges restaient constamment en surfusion, aussi ai-je opéré avec des éprouvettes que j'ai remplies avec des mélanges des deux corps variant chaque fois de 10%.

Pour obtenir les points de fusion je faisais fondre le contenu du tube en plongeant celui-ci dans de l'eau chaude, puis je laissai refroidir le liquide dans lequel j'avais mis préalablement un thermomètre Geissler qui servait en même temps d'agitateur.

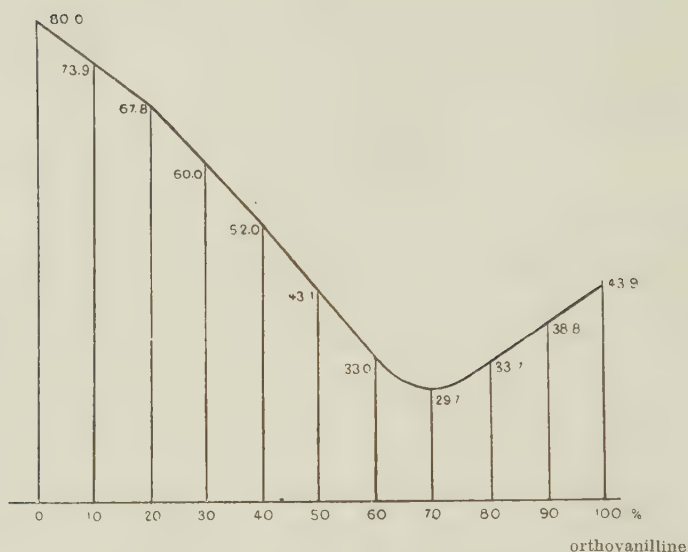
Après une attente de quelques instants, je remuais vivement le liquide en surfusion qui se prenait plus

ou moins rapidement avec élévation de température. Je notais le point et répétais l'expérience, mais en laissant refroidir seulement jusqu'à cette température-là. Après trois ou quatre essais j'obtenais une valeur maxima et c'est celle-ci qui est inscrite dans le tableau ci-dessous qui a servi de base pour l'établissement de la courbe.

Les mélanges contenant 60 à 80 % d'orthovanilline m'ont causé beaucoup de difficultés : même en amorçant la cristallisation avec un cristal du mélange, la solidification était relativement lente (40 à 70 secondes); ce sont d'ailleurs les mélanges de ces concentrations qui restent liquides à la température ordinaire. C'est probablement un de ces mélanges, que Tiemann et Koppe ont eu entre les mains lorsqu'ils étudièrent l'orthovanilline.

Tableau des points de fusion des mélanges de vanilline et d'orthovanilline.

Vanilline	Orthovanilline	Point de fusion	% d'orthovanilline
2.000 gr.	0.000 gr.	80.0°	0
1.800 »	0.200 »	73.9	10
1.600 »	0.400 »	67.8	20
1.400 »	0.600 »	60.0	30
1.200 »	0.800 »	52.0	40
1.000 »	1.000 »	43.1	50
0.800 »	1.200 »	33.0	60
0.600 »	1.400 »	29.7	70
0.400 »	1.600 »	33.7	80
0.200 »	1.800 »	38.8	90
0.000 »	2.000 »	43.8	100



On remarque que les points de fusion de l'orthovanilline et de la vanilline sont un peu moins élevés que ceux trouvés par un essai au tube capillaire.

La cause en est la déperdition de chaleur due à la conductibilité du verre et au rayonnement: Cette perte étant presque la même pour tous les essais, elle n'influe pas sur la forme de la courbe.

CHAPITRE III

Propriétés chimiques de l'orthovanilline.

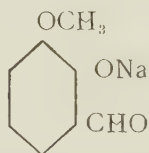
Réactions phénoliques.

Les propriétés chimiques de l'orthovanilline sont nombreuses et assez complexes, car ce corps est à la fois aldéhyde, phénol et éther phénolique et manifeste naturellement les réactions de ces trois fonctions chimiques.

Le groupe phénolique est caractéristique par la facilité avec laquelle il forme des sels non seulement avec les hydroxydes ou carbonates alcalins, mais également avec les sels des métaux lourds.

Nous avons vu plus haut la réaction extrêmement sensible de l'orthovanilline et de la vanilline avec le chlorure ferrique. L'orthovanilline mise en contact avec une eau un peu dure colore immédiatement celle-ci en jaune d'une intensité beaucoup plus grande que celle de la solution dans l'eau distillée, par suite de la formation du sel de calcium. Cette coloration disparaît par addition d'une goutte d'acide acétique qui détruit le sel formé.

Préparation du 1-aldéhyde, 3-méthoxyle, 2-phénate de sodium.



On dissout à chaud 16.5 gr. (th. 1 mol. 15.2 gr.) d'orthovanilline dans 50 à 100 cc. d'alcool méthylique. On ajoute à chaud en remuant 4 gr. (1 mol.) de soude caustique dissoute dans aussi peu d'eau que possible ou mieux dans de l'alcool méthylique. La solution se trouble presque instantanément, le sel de sodium précipite et bientôt le contenu du récipient dans lequel la réaction a été opérée se prend en une bouillie jaune citron. On laisse refroidir, puis on filtre à la trompe, lave une ou deux fois à l'alcool pour enlever des traces d'aldéhyde et sèche le sel dans le vide sur de la porcelaine poreuse.

Il est essentiel de faire la réaction avec un excès d'aldéhyde, car la moindre trace de soude caustique décompose rapidement le sel. Le rendement de

l'opération est dépendant de la quantité d'alcool méthylique et d'eau employée; généralement au moins 90 % précipitent, on peut concentrer au bain-marie les liqueurs filtrées et laisser cristalliser une seconde fois, mais le produit obtenu est foncé et assez malpropre.

On peut facilement recristalliser le sel de l'alcool dilué.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de sodium.

	I	II	
Substance	0.1965 gr.	0.3395 gr.	
Sulfate de sodium.....	0.0695 »	0.1195 »	
	Trouvé I II		Calculé pour
			$C_8H_7O_3Na + H_2O$
Sodium %.....	11.49	11.50	11.97

Dosage d'eau.

	I	II
Substance.....	0.3760 gr.	0.4420 gr.
» chauffée 5 h. à 120°	0.3402 »	0.3996 »
Perte (eau)	0.0358 »	0.0424 »
	Trouvé	Calculé pour
	I II	$C_8H_7O_3Na + H_2O$
Eau %.....	9.52 9.61	9.38

Propriétés: Le sel sodique de l'orthovanilline cristallise en tablettes jaune-citron avec une molécule d'eau. Il est extrêmement soluble dans l'eau, très peu par contre dans l'alcool, tout à fait insoluble dans les hydrocarbures.

En soumettant le sel à une température de 120° pendant une heure on le déshydrate. A l'état anhydre il se présente sous forme d'une poudre jaune d'or également très soluble dans l'eau et extrêmement stable, ce qui n'est point le cas pour le corps hydraté.

Des traces d'humidité suffisent pour décomposer celui-ci en le transformant en une poudre noirâtre, partiellement soluble dans l'eau, et qui est probablement l'homologue méthoxylé de l'« acide mélanique », décrit par Otto¹⁾, il y a 70 ans.

Au moyen du sel sodique on prépare aisément les sels des autres métaux par double décomposition.

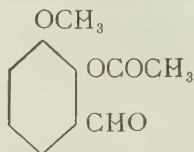
Ainsi la solution normale du sel sodique (obtenue par dissolution de 15.2 gr. (1 mol.) d'orthovanilline dans 100 c. c. de soude caustique normale) précipite les sels suivants :

CaCl ₂	précipité	gélatineux	jaune-verdâtre.
MgSO ₄	»		jaunâtre.
FeCl ₃	»		noir bleu.
FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ ·7H ₂ O	précipité		brun noir.
(Sel de Mohr)			
Zn (C ₂ H ₃ O ₂) ₂	précipité		jaune canari.
Co(NO ₃) ₂	»		brun jaune.
NiSO ₄	»		vert pomme.
CuSO ₄	»		vert jaune.
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	»		caséux jaune.
HgCl ₂	»		» jaune clair.
SnCl ₄	»		aiguilles blanches.

Les sels métalliques employés étaient des réactifs analytiques ordinaires.

On ne peut conserver la solution normale d'orthovanillate de sodium à cause de son altérabilité à l'air.

Préparation de l'éther benzoïque de l'orthovanilline.



J'ai obtenu cet éther d'après le procédé de Schotten-Baumann qui est applicable à tous les phénols.

¹⁾ Ann., 29, 249 (1839) et ce travail p. 11.

5 gr. d'orthovanilline (1 mol.) sont dissous dans 1.5 gr. d'alcali (1 mol.) et 15 cc. d'eau. (On peut naturellement aussi prendre directement le sel de sodium.) On ajoute à cette solution 7 gr. de chlorure de benzoyle (th. 1 mol. 4.6 gr.) en agitant et on achève la réaction au bain-marie. L'excès de chlorure de benzoyle est détruit au moyen d'alcali caustique dilué et la benzoate d'orthovanilline se sépare sous forme d'huile incolore qui se prend au bout d'un certain temps. On recristallise de l'alcool dilué, ce qui demande certaines précautions, le corps se séparant facilement à l'état huileux. A l'état pur l'éther se présente sous forme de petites aiguilles blanches fusibles à 74—75°. Le rendement de la réaction dépasse 90 %. L'éther est très soluble dans l'alcool et l'éther ainsi que dans le benzène, moins soluble dans la ligroïne et le chloroforme.

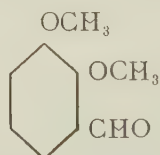
L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Substance	0.1719 gr.
Acide carbonique.....	0.4440 »
Eau.....	0.0843 »

	Trouvé	Calculé pour C ₁₅ H ₁₂ O ₄
Carbone %	70.44	70.31
Hydrogène %	5.47	4.70

Préparation de la méthylorthovanilline (aldéhyde orthovératrique).



La transformation de l'orthovanilline en méthyl-orthovanilline s'effectue par méthylation du groupe

phénolique. L'opération paraît fort simple en elle-même. Il est, en effet, très facile de méthyler *une partie* de l'aldéhyde mise en réaction avec le sulfate de méthyle, mais un grand nombre d'expériences comparatives a été nécessaire avant d'obtenir de bons rendements.

La méthode donnant les meilleurs résultats est la suivante :

On dissout à chaud l'orthovanilline (50 gr.) dans de l'alcool méthylique (50—100 cc.), puis on ajoute la quantité de soude ou de potasse caustique pure nécessaire à la formation du dérivé alcalin (soude 12.5 gr., potasse 17 gr.) dissoute dans de l'alcool méthylique ou dans très peu d'eau.

La précipitation du sel est presque instantanée et l'on obtient une bouillie jaune-citron qu'on filtre à la trompe après refroidissement pour éliminer l'excès d'alcool méthylique.

On transvase le sel encore humide dans un ballon.

Si l'on a employé une très petite quantité d'alcool méthylique on peut se dispenser de filtrer, mais on obtient de meilleurs rendements en opérant ainsi qu'il est indiqué plus haut.

On ajoute au sel humide préalablement chauffé au bain-marie la quantité théorique de sulfate de méthyle (40 gr.) et l'on continue de chauffer en agitant fréquemment. Au bout de peu de temps, le sel jaune s'est dissout et le liquide prend une couleur grise ; on ajoute alors par petites portions de l'alcali aqueux concentré, en veillant à ce que la solution reste alcaline (couleur jaune). On ajoute encore, par petites portions, 40 gr. de sulfate, puis de l'alcali en excès, en continuant à chauffer.

Enfin on dilue avec trois volumes d'eau tiède, la méthylorthovanilline se sépare sous forme d'une huile bleuâtre que l'on décante et qu'on lave à l'alcali très dilué (1 : 200), puis à l'eau tiède. Une coloration

jaune de l'eau de lavage ou de l'alcali décèle la présence de l'orthovanilline même en traces.

L'huile refroidie à la température ordinaire se prend assez vite en une masse grise ou blanchâtre, suivant son degré de pureté. Différents échantillons fondaient de 42 à 45°.

On peut purifier la méthylorthovanilline par plusieurs recristallisations de l'éther en présence du noir animal. Après quatre opérations on a un produit absolument blanc fondant, à 52-53°. Mieux vaut distiller le produit brut à la vapeur d'eau à 100°, une seule distillation donnant le produit tout à fait pur (P. F. 52-53°).

Modification: On peut, au lieu de séparer la méthylorthovanilline comme je l'ai indiqué ci-dessus, soumettre le contenu total du ballon à une distillation à la vapeur. On opérant *rapidement* avec une grande quantité de vapeur, les résultats obtenussont excellents: la méthylorthovanilline passe avant que l'alcali n'ait eu le temps de décomposer l'aldéhyde en acide et alcool correspondant. Pour peu que la distillation traîne, la méthylorthovanilline est souillée par ces produits et la purification en est très difficile.

Le rendement de la méthylation est très dépendant de l'habileté avec laquelle l'opération est menée, en travaillant exactement comme je l'ai indiqué plus haut, on obtient 75 à 85% de la théorie de produit *distillé* pur.

Causes de pertes: lors de la préparation du sel de sodium une certaine quantité de celui-ci reste en solution dans l'alcool méthylique et l'eau. (On peut obvier à ceci en faisant la méthylation avec du sel sodique déjà préparé.) En outre, la méthylorthovanilline est assez soluble dans l'eau. Lors de la distillation on a des pertes de ce chef, même en ajoutant aux eaux du chlorure ou du sulfate de sodium. On pourrait épuiser ces eaux au tétra-

chlorure de carbone ou à l'éther, mais la complication résultant de cette opération n'est pas en rapport avec le surplus de rendement.

Propriétés de l'aldéhyde orthovératrique.

C'est ainsi que dans la suite de ce travail je me propose de nommer la méthylorthovanilline. Cette appellation, qui évite tout malentendu, est justifiée par l'analogie de mon corps avec l'aldéhyde méthylsalicylique



généralement nommée aldéhyde orthoanisique. L'aldéhyde orthovératrique cristallise en aiguilles blanches fusibles à 52-53°. A l'état liquide elle forme une huile légèrement bleutée qui en se solidifiant donne une masse cristalline blanche à cassure bleuâtre. Cette coloration est due sans doute à une impureté minimale.

Elle est assez soluble dans l'eau chaude, peu dans l'eau froide, très facilement dans les dissolvants organiques usuels.

Elle est complètement insoluble dans l'alcali caustique, très soluble par contre dans l'acide sulfurique concentré. La solution a une couleur rouge sang, probablement due à la formation d'un sel oxonium. Lors de la dilution avec de l'eau l'aldéhyde inaltérée est précipitée.

Elle est également soluble dans l'acide nitrique concentrée froid, avec une couleur orangée, mais au bout de peu d'instants une réaction très violente a lieu, accompagnée de dégagement de gaz nitreux, et à la dilution à l'eau l'aldéhyde n'est plus régénérée.

L'aldéhyde orthovératrique attaque assez fortement les muqueuses du nez et de la gorge. En la manipulant à l'état solide, et surtout si elle est finement

divisée, elle provoque des picotements, puis de violents éternuements suivis de rhume de cerveau.

Ses propriétés chimiques sont déterminées par le groupe aldéhydique ainsi que par les deux groupes méthoxyles. Il est intéressant de constater l'influence de ces deux derniers au point de vue de la couleur de l'aldéhyde et de ses dérivés. Alors que dans l'orthovanilline un de ces groupes suffisait à rendre coloré le chromogène aldéhyde salicylique, il est curieux de constater que la méthylation du groupe hydroxyle suffit à ramener la coloration au blanc. Ceci tend à prouver que le groupe méthoxyle est un auxochrome, mais qu'il est beaucoup moins fort que l'hydroxyle.

Je reviendrai sur cette question plus tard et préparerai parallèlement les dérivés de l'orthovanilline et de l'aldéhyde orthovératrique. Je comparerai également la couleur de ces produits avec celle des dérivés analogues, en partie déjà connus et décrits des mono- et di- oxyaldéhydes et de leurs éthers méthylés.

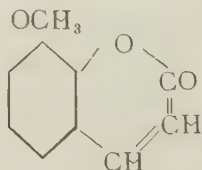
L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Substance	0.3122 gr.
Acide carbonique.....	0.7427 »
Eau.....	0.1644 »

	Trouvé	Calculé pour C ₉ H ₁₀ O ₃
Carbone %	64.88	65.06
Hydrogène %	5.75	6.02

Préparation de l'orthométhoxycoumarine.



En soumettant comme je l'ai indiqué plus haut l'orthovanilline à l'action de l'anhydride acétique en présence de déshydratants appropriés, on obtient l'orthométhoxycoumarine. Voici le mode opératoire :

30 gr. d'orthovanilline sont dissous dans 40 gr. d'anhydride acétique fraîchement distillé. A cette solution on ajoute 50 gr. d'acétate de potassium fondu, finement pulvérisé. Le mélange est chauffé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux pendant une heure et demie à deux heures dans un bain d'huile tenu à 110° environ. On monte peu à peu jusqu'à l'ébullition lente que l'on maintient pendant quatre ou cinq heures. On abaisse ensuite le réfrigérant et l'on dirige un jet de vapeur dans le ballon. La méthoxycoumarine formée passe lentement et se sépare des eaux sous forme d'aiguilles blanches fusibles à 89°. Leur point de fusion ne change ni par des recristallisations ultérieures, ni par une seconde distillation à la vapeur.

L'orthométhoxycoumarine est assez soluble dans le benzène, l'alcool, l'éther et le chloroforme, peu soluble par contre dans la ligroïne.

Elle n'a aucune odeur, ressemblant en cela aux autres dérivés substitués de la coumarine. Il est remarquable que seule celle-ci ait une odeur et que les substitutions, quelles qu'elles soient, lui enlèvent ses propriétés odorantes.

L'analyse a donné les résultats suivants :

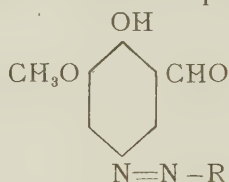
Substance	0.2607 gr.
Acide carbonique.....	0.6540 »
Eau.....	0.1180 »

	Trouvé	Calculé pour C ₁₀ H ₈ O ₃
Carbone %.....	68.43	68.12
Hydrogène %.....	5.06	4.55

Dérivés azoïques de l'orthovanilline.

Les phénols ayant la position ortho ou para libre peuvent être copulés avec les dérivés diazoïques. Il en est de même pour les phénols substitués tels que les oxyacides.

En effet, les colorants dérivés de ceux-ci sont nombreux et certains d'entre eux ont une grande importance au point de vue industriel. C'est surtout l'acide salicylique et ses homologues qui les fournissent. D'autre part, jusqu'à présent rien n'a été publié sur les dérivés azoïques des oxyaldéhydes, aussi ai-je essayé de préparer les colorants de cette classe en me servant de l'orthovanilline, afin d'en étudier les propriétés. Les produits obtenus répondent à la formule générale :



J'ai diazoté les dérivés suivants et les ai copulés avec l'orthovanilline

Paranitraniline.

Acide naphthionique.

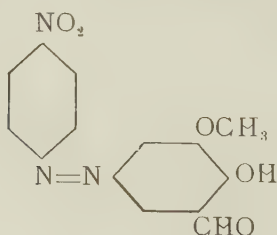
» 1 amido-8-oxy-naphtalène 3 5 - disulfonique
(acide H).

» 2 amido - 5 - oxy - naphtalène 7 - sulfonique
(acide J).

Acide benzidinesulfonedisulfonique.

Préparation des dérivés azoïques.

I. Paranitraniline.

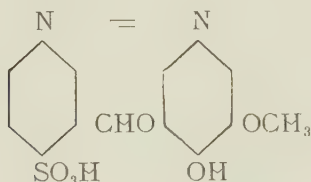


7 gr. de paranitraniline sont dissous dans 20 cc. d'acide chlorhydrique concentré à chaud, puis versés dans un ballon de verre épais contenant 50 à 100 gr. de glace, et agités. Suivant la concentration le chlorhydrate de la base précipite ou reste en solution. On ajoute d'un coup 50 cc. de solution normale de nitrite et secoue vivement le ballon après l'avoir bouché, jusqu'à ce que la solution devienne transparente. Après avoir filtré on ajoute le dérivé diazoïque ainsi obtenu à une solution de 8 gr. d'orthovanilline dans 50 cc. de soude caustique normale à laquelle on ajoute 25 gr. d'acétate de sodium dissous dans un peu d'eau. On agite le mélange à la turbine pendant environ une demi-heure, puis on laisse reposer.

On précipite ensuite le colorant obtenu par l'acide chlorhydrique (jusqu'à réaction acide au tournesol) et le chlorure de sodium. On filtre à la trompe, on essore et l'on sèche sur de la porcelaine poreuse.

Le colorant est peu soluble dans l'alcool et l'eau, insoluble dans les dissolvants organiques, soluble dans la soude caustique et les carbonates.

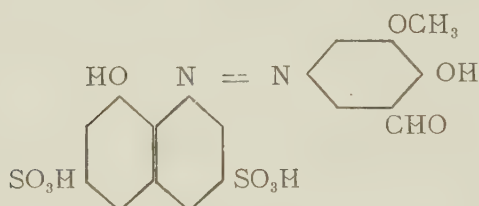
II. Acide naphthionique.



14 gr. de naphthionate de soude sont dissous dans 150 cc. d'eau chaude. Après filtration on ajoute 3.6 gr. de nitrite de sodium, dissous dans peu d'eau. On refroidit le mélange en le mettant dans la glace, puis on ajoute lentement en remuant à la turbine 10 cc. d'acide chlorhydrique concentré dilué de la même quantité d'eau. Après avoir laissé réagir pendant dix

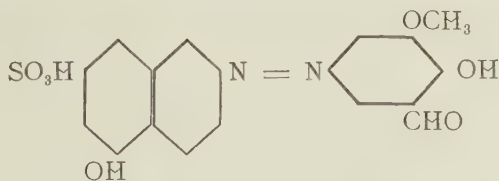
minutes on ajoute le dérivé diazoïque à la solution d'orthovanilline indiquée plus haut. On agite pendant un quart d'heure à la turbine, puis on chauffe légèrement au bain-marie. Si le liquide devenait acide vers la fin de la réaction, il faudrait ajouter du carbonate ou de l'acétate de sodium. On précipite le colorant au sel marin, on le filtre à la trompe et le sèche sur de la porcelaine poreuse.

III. **Acide 1-amido-8-oxy-naphtalène-3-5- disulfonique (acide H).**



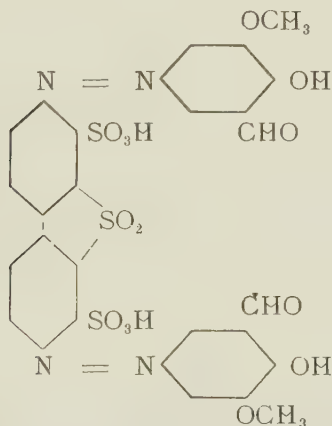
4 gr. du sel monosodique de l'acide H (produit commercial) et 1 gr. de soude Solvay sont chauffés avec 20 cc. d'eau jusqu'à dissolution complète. Après avoir filtré, on laisse refroidir et l'on précipite l'acide sulfonique par l'acide chlorhydrique (5 cc.). On met dans de la glace et quand la température est voisine de 0° on diazote avec 10 cc. de solution normale de nitrite en contrôlant la fin de la réaction avec du papier à l'iodure d'amidon. Le dérivé diazoïque est précipité au fur et à mesure de sa formation avec une coloration jaune. On copule avec 1.5 gr. d'orthovanilline dissous dans 20 cc. de soude caustique normale en agitant constamment. Au bout d'un quart d'heure on termine la réaction au bain-marie, en tenant la solution alcaline au carbonate de soude. On précipite le colorant formé à l'acide chlorhydrique et au sel marin, on filtre et sèche sur de la porcelaine poreuse.

IV. **Acide 2-amido-5 oxy-naphtalène-7 sulfonique (acide I).**



3 gr. d'acide I (acide libre, produit commercial) et 0.5 gr. de soude Solvay sont dissous dans aussi peu d'eau bouillante que possible. Après filtration l'acide est mis en liberté par 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré et diazoté comme l'acide H avec 10 cc. de solution normale de nitrite. Le dérivé diazoïque se sépare sous forme de flocons bruns. La copulation est faite comme pour l'acide H, la mise en liberté du colorant également.

V. **Acide benzidinesulfone-disulfonique.**



(La position du groupe SO_3H n'est pas connue avec certitude.)

Le sel de sodium de cet acide, dont je me suis servi pour la réaction, cristallise en gros prismes transparents jaunes. Comme la littérature chimique ne donne aucun détail sur sa composition, j'ai commencé par faire un dosage d'eau. Voici les résultats que j'ai obtenus :

1.0138 gr. chauffé à 120° pendant 2 heures perdent 0.193 gr., ce qui correspond à 19.03 % (5 mol. d'eau équivalent à 20.00 %).

11 gr. de ce sel (produit technique) sont dissous dans 50 cc. d'eau chaude. Après refroidissement et filtration de la solution, l'acide est mis en liberté par 8 cc. d'acide chlorhydrique concentré dilué avec le même volume d'eau. La température de la bouillie formée est abaissée à environ + 5° par addition de glace, puis 20 cc. de nitrite en solution normale sont ajoutés en remuant constamment. La fin de la réaction est contrôlée au papier à l'iodure d'amidon.

La copulation est effectuée avec 6 gr. d'ortho-vanilline dissous dans 50 cc. de soude caustique normale, en tenant la solution constamment alcaline.

Au bout d'un certain temps, la réaction est terminée au bain-marie.

Après refroidissement le colorant est précipité, puis filtré et séché comme d'habitude.

Les colorants obtenus, teints sur laine, en présence de sulfate de sodium et d'acide sulfurique donnent les nuances suivantes :

p-nitraniline: jaune vif (teint avec $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}$ orangé).

Acide naphthionique..... orangé.

» H..... violet foncé.

» I..... rouge grenat.

» benzidinesulfonedisulfonique brun rouge.

Le dérivé de l'acide I tire, comme presque tous les colorants faits avec cet acide, sur coton. La teinture a été faite en présence de carbonate de soude et de sel marin, la nuance obtenue est un beau violet.

Ces colorants ne tirent pour ainsi dire pas sur mordants. Le remplacement du groupe carboxyle

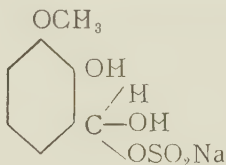
COOH par le groupe formyle $\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$ ou $\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{OH} \end{smallmatrix}$ suffit pour

détruire dans les dérivés, ayant en position ortho l'hydroxyle et le carboxyle, le pouvoir de former des laques colorées avec les oxydes métalliques.

CHAPITRE IV.

Propriétés chimiques de l'orthovanilline (Suite). Réactions aldéhydiques.

Préparation de l'orthovanilline-bisulfite de sodium.



18 gr. (th. 1 mol. 15.2 gr.) d'orthovanilline sont dissous à chaud dans 25 gr. d'alcool et 25 gr. d'eau, et versés dans une solution de 10 gr. (1 mol.) de bisulfite de sodium dans 100 cc. d'eau chauffée à 60—70°. On secoue fortement et l'on continue à chauffer pendant quelques instants, puis on laisse cristalliser, en refroidissant à l'eau glacée. Le produit d'addition, mélangé de traces d'aldéhyde, se sépare sous forme de mamelons blancs assez peu solubles dans l'eau.

On décante, on lave ensuite à l'alcool tiède pour éliminer l'excès d'aldéhyde, puis à l'eau glacée pour enlever des traces possibles de sulfate de sodium, après quoi on filtre et sèche sur de la porcelaine poreuse.

On peut également opérer en dissolvant l'aldéhyde dans un excès de solution de bisulfite, mais alors il est difficile d'obtenir le produit d'addition à l'état pur, car il contient toujours du bisulfite et donne à l'analyse un chiffre de sodium trop élevé :

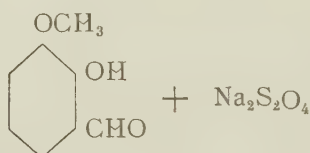
	I	II	
Substance	0.3445 gr.	0.4980 gr.	Calculé pour
Sulfate de sodium	0.0985 »	0.1420 »	$C_8H_8O_3 + NaHSO_3$
Sodium %	9.81 »	9.77 »	8.98

L'orthovanilline-bisulfite de sodium est facilement décomposable par les acides, les alcalis dilués et même par l'eau bouillante.

L'analyse, effectuée avec un produit préparé de la première manière, a donné les résultats suivants :

	I	II	
Substance	0.6750 gr.	0.4085 gr.	Calculé pour
Sulfate de sodium	0.1860 »	0.1105 »	$C_8H_8O_3NaS$
Sodium %	8.79 »	8.95 »	8.98

Préparation de l'orthovanilline-hydrosulfite de sodium.



8.5 gr. d'hydrosulfite de sodium sec sont dissous dans 25 cc. d'eau distillée froide. Après dissolution complète on ajoute 8.5 gr. (th. 1 mol. 7.6 gr.) d'orthovanilline finement pulvérisée et l'on agite le mélange de temps en temps. Il est bon d'effectuer ces opérations dans un courant de gaz d'éclairage.

Après une demi-heure on décante des impuretés et de l'excès d'orthovanilline qui se sont déposés au fond du ballon, et s'il s'était formé des croûtes de soufre dues à la décomposition d'une partie de l'hydrosulfite, il y a lieu de filtrer (également dans un courant de gaz). La solution claire du produit d'addition est précipitée par 250 cc. d'alcool froid qui dissout un excès possible d'orthovanilline. Après avoir laissé reposer une demi-heure on filtre, essore et sèche à l'abri de l'air.

J'ai renoncé à faire l'analyse du produit n'ayant pu le purifier. Il est très facilement soluble dans l'eau froide, précipitable, il est vrai, par l'alcool, mais celui-ci précipite également le sulfite et le bisulfite de sodium qui peuvent être contenus dans le produit d'addition. L'hydrosulfite de sodium, point de départ de la réaction, contient lui-même toujours du bisulfite en excès.

J'ai étudié comparativement les propriétés de l'hydrosulfite de sodium-formaldéhyde et du composé orthovanillique, et l'analogie des deux corps ressort clairement.

Solubilité dans l'eau froide : très grande dans les deux cas ; le dérivé orthovanillique est soluble beaucoup plus rapidement. A l'ébullition de la solution les deux produits se décomposent avec mise en liberté de soufre. La solution orthovanillique se colore en jaune.

Action des acides dilués : Décomposition des deux corps, lentement à froid, vite à chaud. En extrayant la solution orthovanillique avec de l'éther on obtient avec la liqueur éthérée les réactions caractéristiques du perchlorure de fer et de l'alcali.

Action des alcalis dilués et de l'ammoniaque : Ils sont sans action apparente sur le dérivé formaldéhydique, ils colorent immédiatement en jaune vif la solution orthovanillique par suite de la formation du sel phénolique (sans décomposition apparente).

Action du carmin d'indigo : Dans les deux cas aucune réaction n'a lieu à froid, même avec des traces d'indigo. A chaud, la réduction à l'état de leucoindigotine a lieu très rapidement dans les deux cas.

Chlorure mercurique : Dans les deux cas ce sel est réduit à froid à l'état de calomel, à chaud à l'état de mercure métallique.

Perchlorure de fer : L'hydrosulfiteformaldéhyde réduit celui-ci à l'état de sel ferreux (décoloration) à

froid, à chaud la solution se trouble par suite d'un dépôt de soufre.

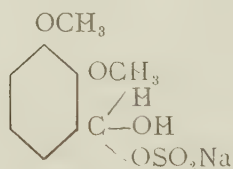
Avec l'hydrosulfite-orthovanilline la réaction est différente: A froid, la réaction verte caractéristique a lieu instantanément, à chaud la solution se trouble, puis se décolore presque complètement, prenant une teinte jaunâtre.

Sulfate de cuivre: Ce sel est réduit à l'état de sel cuivreux à froid, de métal à chaud dans les deux cas.

Solution d'iode dans l'iodure de potassium: La solution est décolorée presque instantanément dans les deux cas.

Par ces quelques réactions il me semble prouvé que l'orthovanilline additionne l'hydrosulfite de sodium, donnant un composé analogue à celui de la formaldéhyde.

Préparation de l'aldéhyde orthovératrique-bisulfite de sodium.



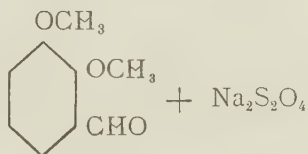
9.0 gr. (th. 1 mol. 8.3) d'aldéhyde orthovératrique sont dissous à chaud dans 20 cc. d'alcool et 10 cc. d'eau, puis versés dans une solution de 5 gr. de bisulfite de sodium dans 50 cc. d'eau tiède.

Après avoir agité le mélange, on laisse reposer 48 heures. Au bout de ce temps le produit d'addition s'est séparé sous forme de petits prismes incolores. On filtre, lave légèrement avec un mélange d'alcool et d'eau très froide, essore et sèche sur de la porcelaine.

Le produit d'addition est facilement décomposable par les alcalis et les acides, ainsi que par l'eau bouillante.

Il est assez soluble dans l'eau froide, un peu dans l'alcool dilué.

Préparation de l'aldéhyde orthovératrique-hydrosulfite de sodium.



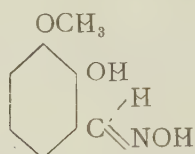
4.5 gr. (th. 1 mol 4.15) d'aldéhyde orthovératrique sont dissous dans 15 cc. d'alcool que l'on additionne ensuite d'eau froide jusqu'à ce que la précipitation commence. La solution chauffée à 40° environ est versée dans 4 gr. (1 mol.) d'hydrosulfite de sodium dissous dans 15 gr. d'eau froide. Le mélange est mis dans un flacon bien bouché et plongé dans de la glace. Au bout de 24 heures le produit d'addition a cristallisé en aiguilles enchevêtrées. On le filtre à la trompe, puis on le sèche à l'abri de l'air.

L'aldéhyde orthovératrique-bisulfite de sodium est très soluble dans l'eau, assez peu dans l'alcool.

Tout en étant assez facilement décomposable par les acides et les alcalis, il est beaucoup plus stable que l'orthovanilline hydrosulfite. Il ne se décompose par l'action de l'eau qu'après une ébullition d'environ une à deux minutes. On peut facilement contrôler cette propriété en chauffant en même temps les solutions des deux dérivés additonnées de carmin d'indigo. Celle de l'orthovanilline est décolorée dès le début de l'ébullition, celle de l'aldéhyde orthovératrique seulement après quelques instants.

Les autres réactions sont identiques à celle de l'orthovanilline-bisulfite.

Préparation de l'orthovanilline-oxime.



15 gr. (1 mol.) d'orthovanilline sont dissous dans 4 gr. (1 mol.) de soude caustique et 100 cc. d'eau. Cette solution est versée à froid dans 10 gr. (th. 1 mol. 6.9) de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 50 cc. d'eau. Le mélange est chauffé à 60—70° jusqu'à précipitation de l'oxime. Après refroidissement on filtre à la trompe. Le produit essoré et séché fond à 115—116° environ. Après deux cristallisations de l'alcool dilué, le point de fusion est élevé à 123°.

Le rendement de l'opération est presque théorique.

L'oxime cristallise en aiguilles blanches. Elle est très soluble dans l'alcool et l'éther, un peu moins dans le benzène, peu soluble dans la ligroïne. Elle est également soluble dans l'alcali avec une coloration jaune clair.

Elle teint faiblement les mordants de fer, de chrome, de manganèse et de tantale.

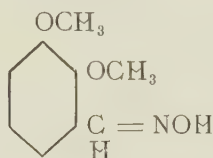
L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Substance	0.1256 gr.
Acide carbonique	0.2620 »
Eau	0.0633 »

	Trouvé	Calculé pour C ₈ H ₉ NO ₃
Carbone %.....	56.87	57.48
Hydrogène.....	5.60	5.39

Préparation de l'oxime de l'aldéhyde orthovératrique.



16 gr. (1 mol.) d'aldéhyde orthovératrique sont dissous à chaud dans 200 cc. d'eau très chaude à laquelle est ajoutée la quantité d'alcool nécessaire à la dissolution. On y ajoute une solution de 10 gr. (th. 6.9) de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 50 cc. d'eau chaude. Aucune réaction ne se produit. Pour permettre à l'oxime de se former il faut neutraliser l'acide chlorhydrique du sel. Pour cela on ajoute 20 gr (th. 1 mol. 13.6) d'acétate de sodium dans 60 cc. d'eau. On chauffe à l'ébullition puis on laisse cristalliser. Au bout de 24 heures l'oxime s'est séparée sous forme de belles aiguilles blanches. Le rendement de l'opération est d'environ 90 %. Le produit recristallisé de l'alcool à 50 % fond à 98—99°.

L'oxime est très soluble dans l'alcool et l'éther, un peu moins dans le benzène, peu dans la ligroïne.

Elle est un peu soluble dans l'alcali.

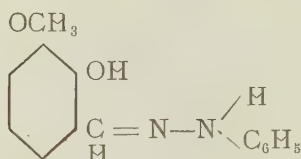
L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Substance	0.1058	gr.
Acide carbonique.....	0.2324	»
Eau.....	0.0574	»

	Trouvé	Calculé pour C ₉ H ₁₁ NO ₃
Carbone %	59.91	59.67
Hydrogène %	6.03	6.08

Préparation de la 2-3-oxy-méthoxybenzalphénylhydrazone.



15 gr. (1 mol.) d'orthovanilline sont dissous dans 100 cc. d'alcool. On ajoute à cette solution 11 gr. (th. 1 mol.) de phénylhydrazine redistillée et l'on chauffe au bain-marie. On ajoute un peu d'eau chaude pour aider à la précipitation et l'on laisse cristalliser.

Au bout de quelques heures la phényhydrazone cristallise en petites aiguilles presque blanches. Celles-ci sont filtrées à la trompe, puis séchées sur de la porcelaine. On peut les recristalliser de l'alcool ou du benzène dans lesquels elles sont extrêmement peu solubles à froid.

Après deux cristallisations de l'alcool la phénylhydrazone est parfaitement blanche et fond à 130—131°. Elle brunit légèrement à l'air et à la lumière, probablement par suite d'une trace d'oxydation. Elle est presque insoluble dans les dissolvants organiques à froid, assez soluble à chaud dans le benzène, l'alcool et la tétrachlorure de carbone, très peu par contre dans la ligroïne.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage d'azote.

Substance.....	0.1970 gr.
Volume d'azote.....	19.2 cc.
Pression barométrique....	737 ^{mm}
Température.....	16°.

	Trouvé	Calculé pour C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂
Azote %/o.....	11.53	11.57

Pour me rendre compte si la coloration brunâtre que prend l'aldéhyde à l'air est vraiment due à une oxydation, j'ai essayé de transformer la benzalphénylhydrazone en hydrazone de la dicétone correspondante, d'après la méthode de Biltz¹⁾, modifiée pour ce cas particulier.

10 gr. de phénylhydrazone sont dissous dans 100 gr. d'alcool bouillant. Cette solution est versée à chaud dans 50 gr. de potasse caustique dissoute dans 150 à 200 gr. d'eau tiède.

Le liquide prend une teinte jaune intense par suite de la formation du sel sodique de la phénylhydrazone.

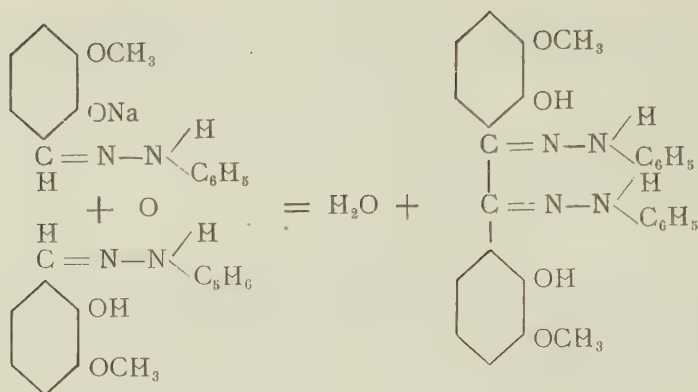
On fait alors passer à travers le liquide que l'on chauffe au bain-marie dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux un lent courant d'air purifié par un passage dans de la potasse caustique. Le liquide se trouble peu à peu, brunit et au bout de 24 heures environ un précipité rouge brun s'est formé. Celui-ci est filtré, lavé à l'alcool et à l'acide acétique. Par recristallisation de beaucoup d'alcool bouillant l'osazone peut être purifiée. Mieux vaut encore la dissoudre dans le nitrobenzène et la précipiter par l'alcool et la ligroïne.

L'osazone recristallisée est une poudre brun rouge fusible à 210—211°.

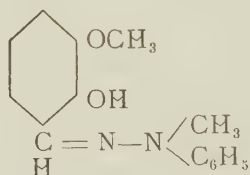
Sa composition étant à peu de dixièmes de pour cent près la même que celle de la phénylhydrazone, j'ai renoncé à en faire l'analyse qui n'aurait donné aucun résultat probant.

La réaction qui a eu lieu est la suivante :

¹⁾ Ann. 305, p. 171.



Préparation de la 2-3-oxyméthylbenzoldiméthylméthylphénylhydrazone.



La condensation est opérée de la même façon que pour la phénylhydrazine. Les quantités prises étaient : orthovanilline 6.5 gr. (1 mol.), méthylphénylhydrazine 5.0 (1 mol.), alcool 40 gr. Le produit, deux fois cristallisé de l'alcool dilué est blanc et fond à 60°. Il cristallise en belles aiguilles blanches. La méthylphénylhydrazone est très soluble dans le benzène et l'éther, un peu moins dans l'alcool, peu dans la ligroïne. Elle est également soluble dans l'alcali avec coloration jaune clair.

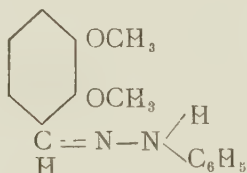
L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène :

Substance	0.1476 gr.
Acide carbonique	0.3787 »
Eau	0.0847 »

	Trouvé	Calculé pour $C_{15}H_{16}N_2O_2$
Carbone %	69.98	70.31
Hydrogène	6.36	6.25

*Préparation de la 2-3- diméthoxybenzalphényl-
hydrazone.*



16 gr. (1 mol.) d'aldéhyde orthovératrique sont dissous dans 100 gr. d'alcool. On ajoute à cette solution 10 gr. (1 mol.) de phénylhydrazine redistillée, on chauffe une demi-heure au bain-marie et l'on laisse cristalliser. De petites aiguilles blanches se séparent au bout de quelques heures. On les filtre et les sèche sur de la porcelaine. Le rendement de l'opération est théorique. Après deux cristallisations de l'alcool la phénylhydrazone est pure et fond à 138°. Elle est extrêmement peu soluble à froid dans les dissolvants organiques. A chaud elle est assez soluble dans l'alcool, le benzène et le chloroforme, très peu dans la ligroïne et pas du tout dans l'alcali.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage d'azote.

Substance	0.2106 gr.
Volume d'azote	20.8 cc.
Pression barométrique . . .	750 mm
Température	17.5°.

	Trouvé	Calculé pour $C_{15}H_{16}N_2O_2$
Azote %	11.31	10.93

A titre de comparaison j'ai préparé également les phénylhydrazones des aldéhydes suivantes : paraoxybenzaldéhyde, vanilline, piperonal, aldéhyde protocatéchique. Elles sont blanches et leurs propriétés sont similaires à celle de l'hydrazone décrite ci-dessus. Celle de l'aldéhyde protocatéchique est soluble en jaune intense dans l'alcali et teint faiblement les mordants métalliques.

Aldazines.

J'ai préparé les aldazines de l'orthovanilline et de l'aldéhyde orthovératrique, ainsi que celles d'un certain nombre de mono- et de di-oxybenzaldéhydes et de leurs éthers méthylés qui n'avaient pas encore été décrites. Quelques-unes avaient été citées occasionnellement dans des travaux antérieurs, mais seulement en passant et sans détails ni analyses, et en conséquence ne se trouvent pas mentionnées dans le traité de chimie de Beilstein.

J'ai trouvé intéressant de les préparer à l'état de pureté, de les analyser, ainsi que de les comparer entre elles, afin d'essayer d'établir les rapports entre le nombre et la position des groupes auxochromes et la couleur des composés.

La benzaldazine typique $\text{C}_6\text{H}_5\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{N}-\text{N}=\underset{\text{H}}{\text{C}}\text{C}_6\text{H}_5$ a été découverte par Curtius et Jay¹⁾. Elle est un chromogène nettement caractérisé qui, par introduction de groupes auxochromes fournit des corps plus colorés et même de véritables matières colorantes.

Des trois dérivés hydroxyliques dis-ortho di-méta et di-para le premier seul est décrit²⁾. Il cristallise en aiguilles jaune clair. Le dérivé méta que j'ai préparé se présente sous forme d'aiguilles un peu plus claires. Le para dérivé est jaune clair également et cristallise en lamelles microscopiques.

¹⁾ J. pr (2) 39, 44.

²⁾ Bl. (3), 17, 945.

Parmi les azines tétrahydroxylées, une seule a été préparée à l'état de pureté jusqu'à présent. C'est celle de l'aldéhyde protocatéchique, obtenue par E. Noëlting et Hartmann (travail inédit), ainsi que par A. Knoepfer¹. Elle est jaune moyen et fond à 250° (Knoepfer indique 245°). Sa couleur est relativement claire si l'on considère le nombre de groupes auxochromes.

Le dérivé de la 2. 3. dioxybenzaldéhyde a été préparé en petite quantité par E. Noëlting et Hartmann. Il est jaune également. Grâce à leurs hydroxyles voisins ces deux aldazines sont des colorants à mordants. Voici la couleur des teintures sur bandes Scheurer :

Mordant Oxyde de:	Couleur du dérivé	
	1. 2. 3.	1. 3. 4.
Cerium	gris verdâtre	gris brun
Thorium	brun jaune	brun
Zirconium	id.	id.
Yttrium	id.	brun vif
Beryllium	jaune clair	jaune
Aluminium	jaune d'or	jaune brun
Cobalt	gris brun	gris franc
Nickel	gris jaune	id.
Uranium	beige clair	brun rouge
Chrome	gris vert	brun jaune
Cuivre	brun clair	chocolat
Zinc	jaune	gris brun
Cadmium	jaune gris	id.
Manganèse	brun gris	id.
Antimoine	incolore	incolore
Bismuth	jaune brun	grenat
Plomb	id.	brun
Étain	jaune très clair	jaune clair
Titane	brun verdâtre	brun vif
Fer	gris foncé	noir

¹) Monatshefte 30, 29.

Sans exception les teintures de l'aldazine proto-catéchique sont plus intenses et plus belles que celle du dérivé 1. 2. 3.

L'aldazine de la vanilline est jaune d'or, à l'état solide beaucoup plus vive que l'aldazine proto-catéchique; celle de l'aldéhyde vératrique est jaune si clair qu'on serait tenté de l'appeler blanche.

En solution alcoolique la différence de coloration entre le dérivé vanillique et vératrique est également très sensible, le dérivé vératrique est incomparablement plus clair.

La série ortho-méta présente tant en solution qu'à l'état cristallisé les mêmes différences, quoique d'une façon moins marquée.

L'influence de la position des groupes auxochromes par rapport au carbone fondamental est également très intéressante à étudier. La position para paraît dans cette série être le plus favorable à la couleur; tous les dérivés ayant le groupe hydroxyle dans cette position sont très sensiblement plus colorés que les dérivés ortho.

Toutes ces différences ressortent d'une façon très nette lors de la comparaison des teintures sur coton tanné; toutes ces aldazines sont en effet des matières colorantes basiques.

Benzaldazine teinture presque incolore.

Aldazine salicylique.....	jaune très clair
» dioxybenzoïque 1.2.3.	jaune moyen
» paroxybenzoïque	jaune clair
» protocatéchique.....	jaune d'or
» orthovanillique.....	jaune très clair (même intensité que l'aldazine salicylique).
» orthovératrique.....	presque incolore
» vanillique.....	jaune citron

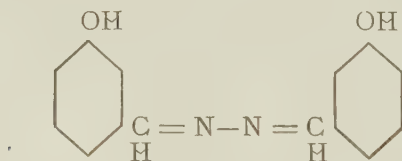
Aldazine vératrique..... crème (plus foncé
que la teinture de l'aldazine orthova-
nillique).

» du pipéronal..... jaune très clair
(même intensité que la teinture de l'ortho-
vanilline ou de l'aldéhyde salicylique).

Pour terminer je mentionnerai encore que par l'introduction des groupes amide ou diméthyl amide en position para dans la benzaldazine on obtient des corps jaunes ayant les propriétés de colorants basiques qui ont été étudiés par E. Nœlting et Hartmann¹⁾. Le dérivé non méthylé a aussi été décrit par Walther et Kausch²⁾. Le dérivé dis-ortho a été préparé par Gabriel et Leupold³⁾. Il est jaune, mais les auteurs n'ont pas étudié ses propriétés tinctoriales.

Dans le tableau suivant (p. 102 et 103), j'ai réuni les aldazines des benzaldéhydes mono- et dihydroxylées ainsi que de leurs éthers méthylés.

Préparation de la di-méta-oxybenzaldazine.



12 gr. de métaoxybenzaldéhyde (2 mol.) sont dissous dans 100 cc. d'eau chaude, puis versés dans une solution de 6.5 gr. (1 mol.) de sulfate d'hydrazine dans 100 cc. d'eau. Après avoir été chauffée quelques instants au bain-marie, la solution prend une coloration jaune intense et se trouble peu à peu.

¹⁾ Expériences inédites.

²⁾ J. pr. (2) 56, 113.

³⁾ Ber. 30, 2186.

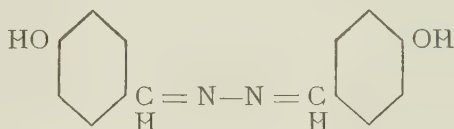
Au bout d'un certain temps elle précipite partiellement. Afin de rendre la précipitation complète on neutralise l'acide sulfurique au moyen de 20 gr. d'acétate de soude dissous dans 50 gr. d'eau chaude. La solution vire immédiatement du jaune vif au jaune clair par suite de la décomposition du sulfate de l'aldazine et celle-ci se sépare sous forme d'abondants flocons. Ceux-ci sont filtrés, lavés à l'eau froide, essorés, puis séchés sur de la porcelaine poreuse. Pour purifier l'aldazine on la dissout dans l'alcool et on la précipite par l'eau. A l'état pur elle cristallise en aiguilles jaunes très claires fusibles à 204—205°.

Elle est très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, très peu dans le benzène et le chloroforme et elle est insoluble dans la ligroïne. Elle est très soluble (en jaune clair) dans l'alcali aqueux. Elle forme des sels très colorés avec les acides minéraux. Elle est assez soluble dans l'eau chaude.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	I	II	
Substance.....	0.1135 gr.	0.1139 gr.	
Acide carbonique	0.2898 »	0.2891 »	
Eau	0.0538 »	0.0533 »	
	Trouvé		Calculé pour
	I	II	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂
Carbone %	69.64	69.78	70.00
Hydrogène	5.27	5.20	5.00

Préparation de la di-para-oxybenzaldazine.



La préparation de cette aldazine est identique à celle de son isomère méta. Les quantités à prendre sont les mêmes.

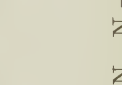
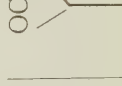
ALDAZINES

¹⁾ Curtius et Jay ont trouvé comme point de fusion de la salicylaldazine 205°, et ont constaté qu'elle cristallisait en écailles blanches. Cajar (B. 31. 2807) l'obtient à l'état de cristaux jaune clair fondant à 213°. W. Borsche (B 34. 4300) trouve 213—214° comme point de fusion.

²⁾ Bouveault indique des colorations variant du jaune au jaune d'or. (Voir p. 97).

³⁾ Ces dérivés sont cités par Knoepfer (Mon. 30. 29.) dans un travail sur la transformation des aldazines en phénylhydrazones.

⁴⁾ Ces dérivés ont été obtenus par Vorländer (Ber. 39. 807). Il les étudie au point de vue de la formation de cristaux liquides.

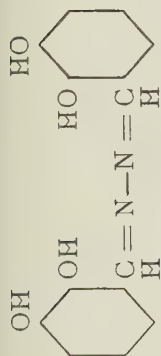
 $\begin{array}{c} \text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{C} \\ \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$	 $\begin{array}{c} \text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{C} \\ \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$	p. f. 93 jaune clair Curtius et Jay J. pr. (2) 39. 44.	
 $\begin{array}{c} \text{OH} \qquad \text{HO} \\ \qquad \qquad \\ \text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{C} \\ \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$	 $\begin{array}{c} \text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{C} \\ \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$	 $\begin{array}{c} \text{OH} \qquad \text{OH} \\ \qquad \qquad \\ \text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{C} \\ \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$	 $\begin{array}{c} \text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{C} \\ \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$ p. f. 273 jaune clair crist. avec 1 mol. H₂O (Ce travail. 3), 4)
 $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \qquad \text{CH}_3\text{O} \\ \qquad \qquad \\ \text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{C} \\ \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$	 $\begin{array}{c} \text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{C} \\ \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$	 $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \qquad \text{OCH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{C} \\ \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$	 $\begin{array}{c} \text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{C} \\ \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$ p. f. 166—167 jaune clair

p. f. 205 jaune clair
Curtius et Jay loc. cit.^{1), 2)}

p. f. 204—205 jaune très clair
Ce travail.

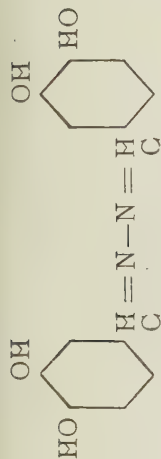
p. f. 141 jaune

p. f. 152 jaune clair crist.



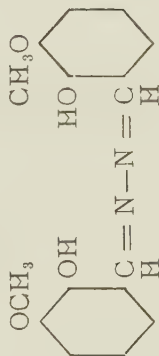
jaune vif

E. Noëlting et Hartmann.



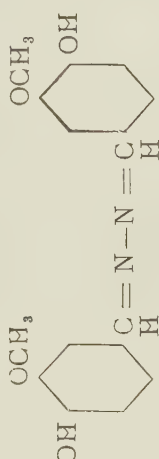
p. f. 250 jaune vif

E. Noëlting et Hartmann.
Knepfer Mon. 30. 29.³⁾



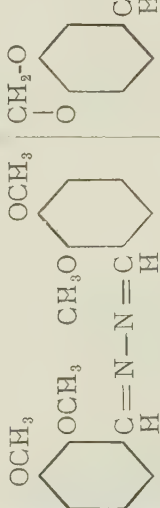
p. f. 198—199 jaune citron

Ce travail.



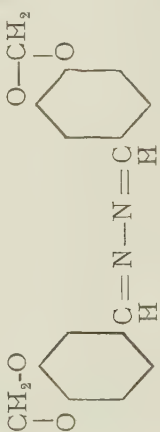
p. f. 195—197 jaune d'or

Ce travail.^{2), 4)}



jaune clair p. f. 151

Ce travail,



p. f. 203—204 jaune clair

Ce travail.^{3), 4)}



p. f. 190 jaune clair crist. 1 mol. H₂O

Bouveault loc. cit.²⁾

L'aldazine précipite presque complètement à l'état cristallisé sans addition d'acétate de soude. Elle a une couleur jaune d'or très intense due à la présence d'une certaine quantité de sulfate. Après addition d'acétate la couleur devient jaune clair, le sulfate formé étant décomposé.

On peut recristalliser l'aldazine soit de l'alcool dilué, soit de l'eau bouillante dans laquelle elle est assez soluble. A l'état pur elle fond à 273° .

Elle est très soluble dans l'alcool et le benzène, très peu dans la ligroïne et le tétrachlorure de carbone. Elle est soluble dans l'alcali aqueux avec coloration jaune vif, ainsi que dans les acides minéraux dilués, avec lesquels elle forme des sels vivement colorés.

Elle est, comme son isomère, très stable à l'ébullition en présence d'acides; elle est par contre décomposée par une ébullition un peu longue avec les alcalis.

Elle cristallise avec une molécule d'eau. A l'état anhydre sa coloration est plus vive qu'à l'état hydraté.

L'analyse a donné les résultats suivants:

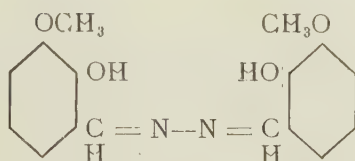
Dosage d'eau.

Substance.....	0.1598	
Perte de poids par chauffage à 120°	0.0114	
		Calculé pour
	Trouvé	$C_{14}H_{12}N_2O_2 + H_2O$
Eau %.....	6.98	7.13

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Substance	0.1461	
Acide carbonique	0.3467	
Eau	0.0737	
		Calculé pour
	Trouvé	$C_{14}H_{14}N_2O_3$
Carbone %.....	64.72	65.11
Hydrogène	5.61	5.81

Préparation de la di-2-3-oxy méthoxy benzaldazine.



15 gr. d'orthovanilline (2 mol.) sont dissous dans 5.5 gr. de potasse caustique (1 mol.) et 100 cc. d'eau. Cette solution est versée chaude dans 75 cc. d'eau bouillante dans laquelle on a préalablement dissous 6.5 gr. de sulfate d'hydrazine (1 mol.). Au bout de quelques instants la benzaldazine se sépare sous forme de flocons jaune clair. Elle est filtrée, lavée à l'eau tiède et séchée sur de la porcelaine poreuse. Après deux cristallisations de l'alcool dilué elle fond à 198—199°.

Elle est assez soluble dans le benzène, le chloroforme et l'alcool, presque insoluble dans l'éther et la ligroïne.

Elle peut être recristallisée du chloroforme et du benzène en précipitant la solution par la ligroïne.

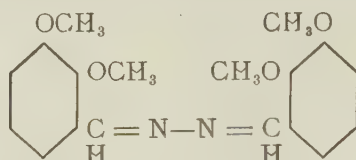
Elle est soluble en jaune vif dans l'alcali dilué; elle forme des sels colorés avec les acides minéraux. Sa solution alcoolique est fluorescente. Sa stabilité est analogue à celle de la para oxybenzaldazine.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage d'azote.

Substance.....	0.189 gr.	
Volume d'azote.....	16.1 cc.	
Baromètre.....	750 ^{mm}	
Température.....	18.5°	
		Calculé pour
	Trouve	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₄
Azote %.....	9.68	9.33

Préparation de la di-2-3-diméthoxybenzaldazine,



16 gr. d'aldéhyde orthovératrique (2 mol.) sont mélangés à 25 à 50 cc. d'eau chaude. On ajoute ensuite de l'alcool jusqu'à dissolution complète. D'autre part 6.5 gr. de sulfate d'hydrazine (1 mol.) sont dissous dans 100 cc. d'eau bouillante; l'hydrate d'hydrazine est mis en liberté par l'addition de 5.5 gr. (1 mol.) de potasse caustique à 50 %.

Les deux solutions sont mélangées, puis chauffées à l'ébullition. L'aldazine se sépare sous une forme floconneuse. Après refroidissement elle est filtrée, lavée et séchée.

Après deux cristallisations de l'alcool ou du benzène elle est pure et fond à 151°. Elle cristallise en petites aiguilles jaune clair. Elle est très soluble dans l'alcool et le benzène, moyennement dans l'éther, très peu dans la ligroïne. Elle est insoluble dans l'alcali. Avec les acides minéraux elle forme des sels jaune intense.

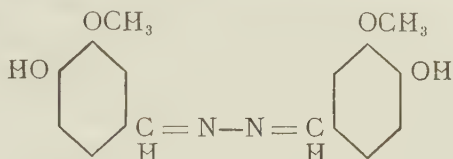
Elle est assez facilement décomposable par l'ébullition en présence d'alcalis, elle est très stable par contre en présence d'acides.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

	I		II
Substance.....	0.1547		0.1106
Acide carbonique.....	0.3750		0.2677
Eau.....	0.0857		0.0628
	Trouvé		Calculé pour
	I	II	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₄
Carbone %.....	66.11	66.01	65.86
Hydrogène.....	6.30	6.31	6.09

Préparation de la di-3-4-méthoxyoxybenzalazine.



15 gr. de vanilline (2 mol.) sont ajoutés à 50 cc. d'eau de 70° environ, puis dissous par adjonction d'alcool. Cette solution est versée dans 100 cc. d'eau bouillante tenant en dissolution 6.5 gr. de sulfate d'hydrazine (1 mol.) et 2.5 gr. de potasse caustique (1 mol.). On peut aussi dissoudre la vanilline dans la quantité théorique de potasse caustique aqueuse (5.5 gr. dans 50 cc. d'eau) et ajouter cette solution au sulfate d'hydrazine. Après avoir chauffé quelques instants à l'ébullition on laisse refroidir. L'aldazine se sépare sous forme de flocons jaune vif, elle est filtrée, lavée et séchée. On la recristallise de l'alcool, elle forme alors de petits prismes jaune d'or.

Knœpfer¹⁾ et Vorländer²⁾ ont trouvé que la vanilline-aldazine fond à 176°. En faisant des essais de point de fusion avec de la vanilline-aldazine pure je n'ai rien remarqué à cette température. En continuant à chauffer le produit fonce peu à peu et finit par fondre vers 230—233°.

Si par contre les tubes contenant l'aldazine sont introduits dans l'appareil à prendre les points de fusion au-dessus de 200°, l'aldazine se décompose brusquement, fond, se solidifie de nouveau et finit par fondre à 230—233°. Cette réaction commence vers 195—197° et est extrêmement violente vers 220°. Sous l'action de la chaleur l'aldazine perd probablement ses deux azotes et donne le dérivé stilbénique correspondant.

¹⁾ Mon. 30. 29.

²⁾ Ber. 39. 807.

La vanilline-aldazine est assez soluble dans l'alcool, très peu dans le benzène, l'éther, la ligroïne et le chloroforme. Elle est soluble dans l'alcali ainsi que dans les acides minéraux dilués avec une coloration jaune intense.

Sa solution alcoolique est fluorescente.

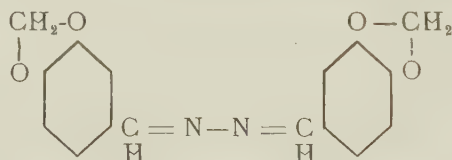
L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage d'azote.

Substance	.01695 gr.
Volume d'azote	14.0 cc.
Pression barométrique.....	749 ^{mm}
Température.....	12°

		Calculé pour
	Trouvé	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₄
Azote %	9.61	9.33

Préparation de la di-3-4-oxy méthylène benzaldazine.



15 gr. (2 mol.) de pipéronal sont dissous à chaud dans 50 cc. d'eau et 50 cc. d'alcool. A cette solution on ajoute 6.5 gr. de sulfate d'hydrazine (1 mol.) dissous dans 100 gr. d'eau bouillante, puis 20 gr. d'acétate de soude, ou 5.5 gr. de potasse caustique à 50 %. On chauffe à ébullition et l'aldazine précipite lentement sous forme de petites aiguilles jaune clair. On la filtre, la lave à l'eau et la sèche sur de la porcelaine.

L'aldazine, assez peu soluble dans les dissolvants organiques, est dissoute dans le benzène et sa solution est précipitée par la ligroïne.

Après deux cristallisations elle est pure et fond à 203—204°.

Elle est assez soluble dans l'alcool, le benzène et le chloroforme, très peu soluble dans l'éther et presque insoluble dans la ligroïne. Ses sels avec les acides minéraux sont jaune vif.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

	I	II	
Substance.....	0.1092 gr.	0.1993 gr.	
Acide carbonique..	0.2616 »	0.4726 »	
Eau.....	0.0460 »	0.0729 »	
	Trouvé		Calculé pour
	I	II	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₄
Carbone %.....	65.31	64.72	64.86
Hydrogène.....	4.68	4.06	4.05

Azométhines.

J'ai étudié l'influence des groupes auxochromes hydroxyle et méthoxyle sur la benzalaniline ou azométhine que Mœhlau¹⁾, le premier, a reconnu comme chromogène et dont il a préparé un grand nombre de dérivés.

La benzalaniline est un chromogène analogue à l'azobenzène, mais sensiblement plus faible.



L'introduction de groupes auxochromes dans chacun des noyaux donne une coloration; je me bornerai ici à étudier l'action des auxochromes hydroxyles et méthoxyles dans le noyau benzilidénique de l'azométhine.

Un hydroxyle introduit dans celui-ci donne les trois dérivés:

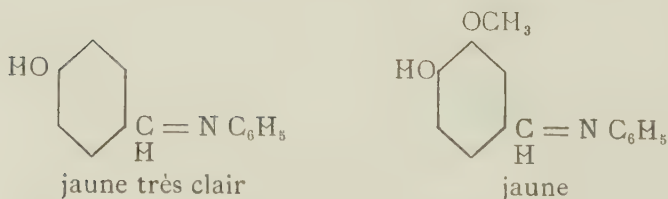
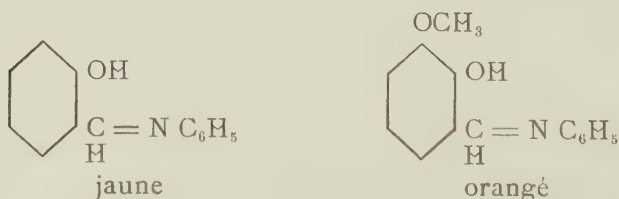
¹⁾ Ber. 31. 2251. Buntrock V 377. 402.



le premier est jaune citron, le second est presque blanc, le troisième est jaune clair.

Les éthers méthylés de ces corps sont pour ainsi dire blancs, surtout à l'état solide. A l'état liquide ils forment des huiles légèrement colorées en jaune clair, de même en solution alcoolique.

Le dérivé para a été obtenu par Schiff¹⁾ avec une coloration jaune d'or. J'en ai répété la préparation et je l'ai trouvé absolument blanc à l'état solide, légèrement jaunâtre quand il est fondu. Ces observations ne manquent pas d'intérêt car elles montrent combien le caractère chromogène de l'azométhine est plus faible que celui de l'azobenzène, car tous les dérivés hydroxylés et méthoxylés de celui-ci montrent des colorations variant de l'orangé au rouge vif. Si l'on introduit un méthoxyle dans un des dérivés hydroxylés ci-dessus, la coloration est immédiatement intensifiée. Ainsi le dérivé de l'aldéhyde salicylique passe du jaune à l'orangé, celui de la paraoxybenzaldéhyde du jaune tout à fait clair au jaune moyen.



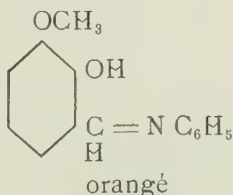
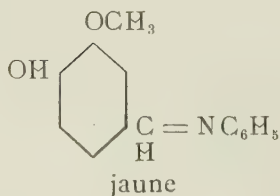
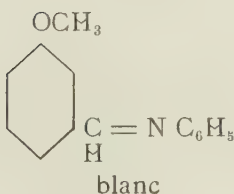
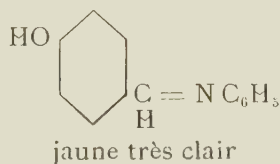
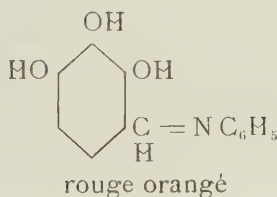
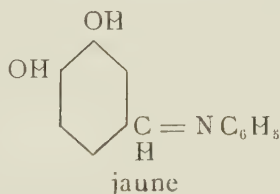
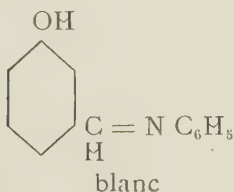
¹⁾ Ber. 10. 1271.

L'introduction d'un méthoxyle dans les dérivés méthylés de l'aldéhyde salicylique et de la paroxybenzaldehyde est insuffisante pour amener une coloration.

Le groupe dioxyméthylène n'est pas auxochrome non plus; l'azométhine du pépironal est blanche.

L'introduction d'un groupe hydroxyle dans une azométhine ayant déjà un groupe hydroxyle ou méthoxyle rend la couleur plus intense.

Ainsi le dérivé de l'aldéhyde pyrogallique est orangé rouge, tandis que celui de l'aldéhyde proto-catéchique n'est que jaune et que ceux de la méta et para-oxybenzaldehyde sont presque blancs.



L'azométhine résorcylique, ayant deux groupes hydroxyles en ortho et para vis-à-vis du carbone fondamental, est jaune.

Les dérivés protocatéchique et pyrogallique sont des colorants à mordant assez puissants, ils sont en cela absolument analogues à leurs dérivés correspondants de la série azoïque. Les nuances obtenues sur bandes Scheurer sont indiquées dans le tableau de la page 113.

La différence de force suivant la position du groupe auxochrome est facile à constater. Tandis que dans la série benzalazine les dérivés para sont les plus colorés, dans la série azométhine ce sont les dérivés ortho qui sont les plus intenses.

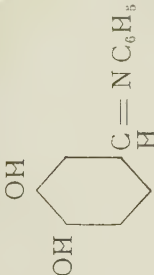
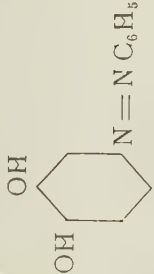
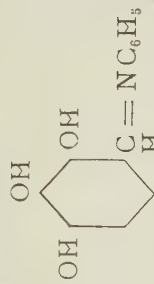
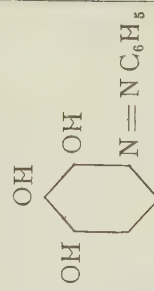
En voici quelques exemples :

L'ortho-oxybenzaniline est jaune citron, tandis que son isomère para est presque incolore. L'orthovanilline-anilide est orangé, tandis que la vanilline-anilide n'est que jaune. Le tableau suivant (pages 114 et 115) montre d'une façon plus explicite ces différences, il donne également la littérature chimique et les points de fusion des différentes azométhines.

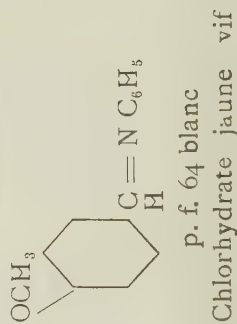
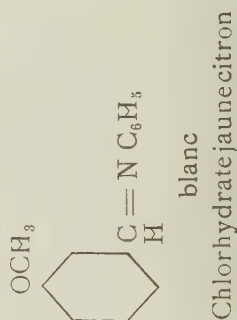
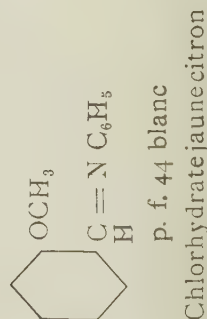
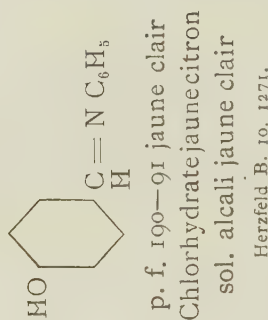
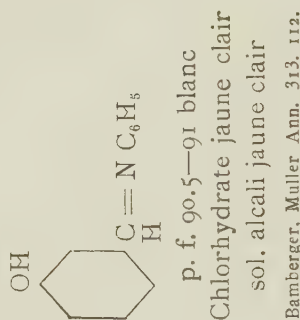
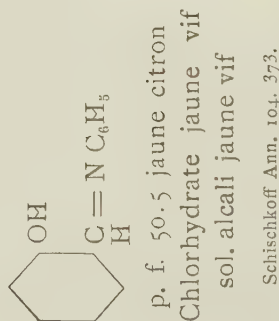
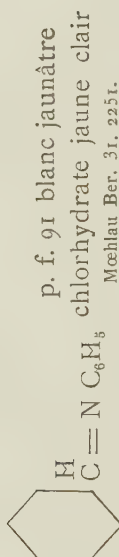
J'ai également combiné l'orthovanilline avec un certain nombre de bases, afin de me rendre compte de l'influence de différents groupes auxochromes sur la nuance de l'azométhine.

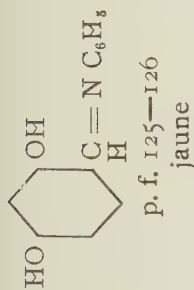
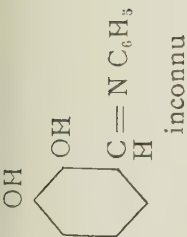
Orthovanilline plus :	Couleur
Aniline.....	orangé ¹⁾
α -Naphtylamine.....	écarlate ¹⁾
β -Naphtylamine.....	cramoisi ¹⁾
Paratoluidine.....	orangé
Paranisidine.....	} orangé jaune
Paraphénitidine.....	
Orthochloraniline.....	} rouge vif
Dichloraniline.....	

¹⁾ Ces dérivés ont été analysés.

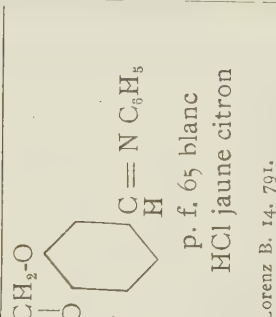
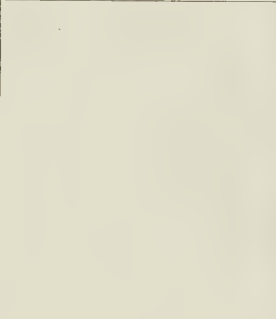
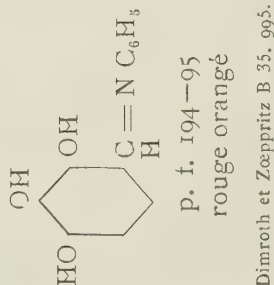
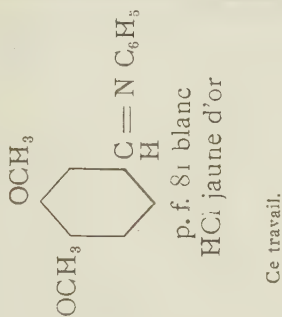
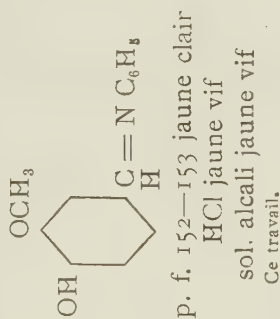
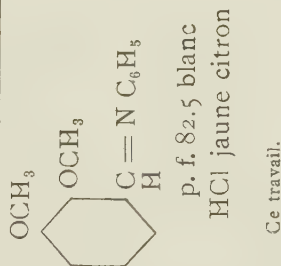
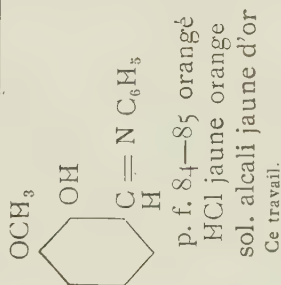
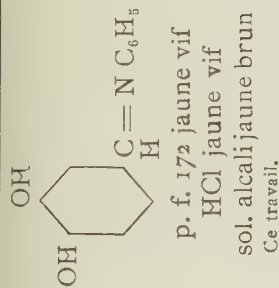
Mordant:	Nuances des colorants:			
				
Oxyde de:				
Cérium.....	brun clair	gris brun	gris clair	gris
Thorium....	jaune d'or	brun	jaune brun	brun
Zirconium...	id.	brun	id.	id.
Yttrium.....	jaune brun	brun		gris brun
Beryllium....	crème	brun clair		gris plus clair
Aluminium..	jaune	jaune brun		id.
Cobalt.....	presque incolore	gris brun clair	presque incolore	gris clair
Nickel.....	brun vif	brun vif	gris très clair	brun
Uranium....	vert clair	gris clair	brun vert	brun olive
Chrome.....	brun clair		presque incolore	brun
Cuivre.....	presque incolore			
Zinc.....	gris clair	gris brun clair	gris très clair	gris jaune clair
Cadmium....	brun clair		brun très clair	gris perle
Manganèse...	incolore	incolore	incolore	incolore
Antimoine...	brun clair	jaune brun	jaune vif	chocolat
Bismuth.....	id.	brun clair	crème	brun gris
Plomb.....	gris très clair	crème	id.	jaune terne
Étain.....	brun	brun	sépia	chocolat
Titane.....	noir	noir	noir	brun noir
Fer.....				

AZOMÉTHINES





Dimroth et Zœpprittz B. 35. 995.

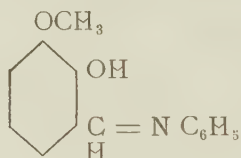


Orthovanilline plus :	Couleur
Paranitraniline	rouge orangé
Métanitrotoluidine (107°).....	jaune orangé
Paraphénylène-diamine.....	écarlate ¹⁾
Benzidine	rouge brique ¹⁾
Acide benzidine-sulfone-disulfonique	brun jaune

Les azométhines dérivées de l'anisidine et de la phénétidine sont plus claires que celle de l'aniline à l'état solide ; en solution l'intensité des trois dérivés est sensiblement égale.

La coloration des autres azométhines est correspondante au nombre, à la position et à la force des différents groupes auxochromes.

Préparation de la 2-3-oxy-méthoxybenzylidène-aniline.



9 gr. (1 mol.) d'aniline fraîchement distillée, mélangée avec 20 à 30 cc. d'alcool sont versés dans une solution chaude de 15 grammes (1 mol.) d'ortho-vanilline dissoute dans 50 cc. d'alcool. On continue à chauffer et au bout de quelques minutes le liquide prend une teinte orangée, puis après avoir dilué avec de l'eau jusqu'à un commencement de précipitation et chauffé de nouveau, on laisse cristalliser. L'azométhine se sépare au bout de quelques heures sous forme de paillettes orangées.

Le rendement de la condensation est théorique. La quantité d'azométhine *effectivement* obtenue varie suivant la dilution de l'alcool. En général, il vaut mieux ne pas ajouter à la solution alcoolique trop d'eau, car on risque une précipitation liquide et

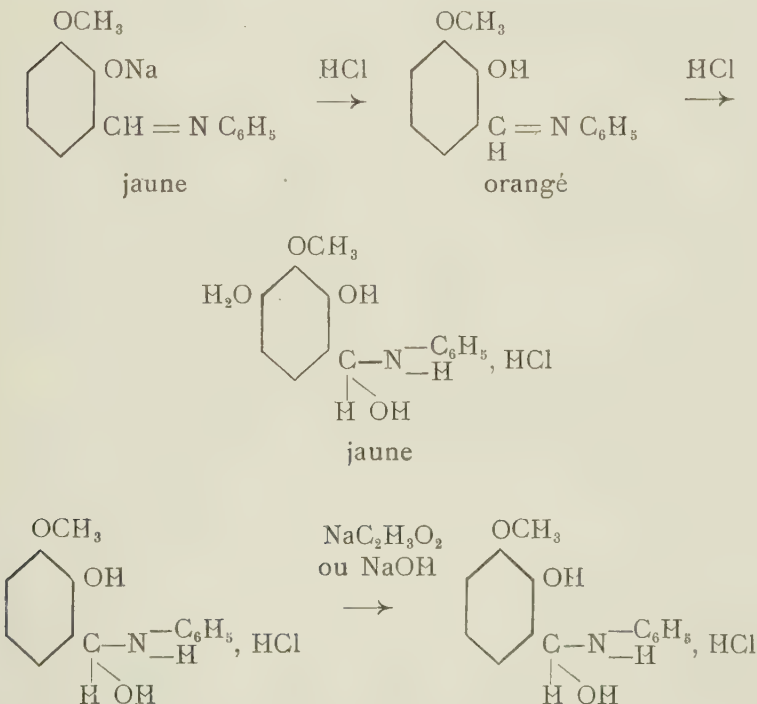
¹⁾ Ces dérivés ont été analysés.

impure qui ne se prendrait qu'avec difficulté. Cette remarque s'applique à toutes les azométhines décrites ici, notamment à celles contenant des groupes méthoxyles.

Après deux cristallisations de l'alcool dilué, l'azométhine est pure et fond à 84—85°.

Elle est très soluble dans l'alcool, le benzène, le chloroforme et l'éther, assez soluble dans le tétrachlorure de carbone, peu soluble dans la ligroïne. Grâce au groupe phénolique elle est soluble dans les alcalis dilués avec une coloration jaune intense.

Si l'on ajoute à cette solution un acide, l'azométhine est d'abord précipitée; elle se dissout néanmoins dans un excès d'acide avec formation du sel de la base hydratée. En neutralisant ensuite on obtient la base hydratée libre, qui est presque insoluble dans les hydrocarbures.



On peut également obtenir directement le chlorhydrate de la base hydratée par dissolution dans de l'acide chlorhydrique à 18 %, tiède (un volume d'acide concentré et un volume d'eau). La solution est jaune d'or. En refroidissant le sel cristallise sous forme de petites aiguilles jaune vif.

En dissolvant l'azométhine dans le benzène et introduisant de l'acide chlorhydrique gazeux, on obtient le sel de la base anhydre qui est orangé.

Les alcalis aqueux décomposent très facilement l'azométhine de l'orthovanilline à chaud; les acides seulement à partir d'une certaine concentration et par une ébullition assez longue.

L'analyse a donné les résultats suivants :

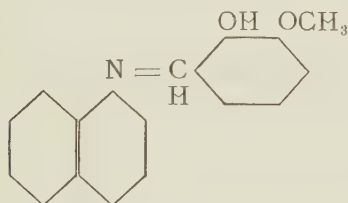
Dosage de carbone et d'hydrogène.

Substance	0.2233	gr.
Acide carbonique.....	0.6040	»
Eau.....	0.1160	»
	Trouvé	Calculé pour C ₁₄ H ₁₃ NO ₂
Carbone %	73.78	74.01
Hydrogène %.....	5.80	5.75

Dosage d'azote.

Substance.....	0.1952	gr.
Volume d'azote.....	11.2	cc.
Pression barométrique....	736	mm
Température.....	18°.	
	Trouvé	Calculé pour C ₁₄ H ₁₃ NO ₂
Azote %.....	6.38	6.17

Préparation de la 2-3-oxy-méthoxy-benzylidène- α -naphthylamine.



7 gr. (1 mol.) d' α -naphthylamine sont dissous dans 30 cc. d'alcool. 7.5 gr. (1 mol.) d'orthovanilline fondue sont mélangés avec 15 cc. d'alcool et portés dans la solution de la base. Après avoir chauffé à l'ébullition pendant quelques instants on additionne d'un peu d'eau et on laisse cristalliser.

La base se sépare sous forme de magnifiques aiguilles cramoisies qui fondent après une recristallisation de l'alcool dilué à 98°, 5.

L'azométhine est très soluble dans l'alcool et le benzène, assez soluble dans l'éther, peu soluble dans la ligroïne.

Elle se dissout également en jaune dans l'alcali, ainsi que dans l'acide chlorhydrique à 18 %. Le chlorhydrate de l'azométhine est orangé.

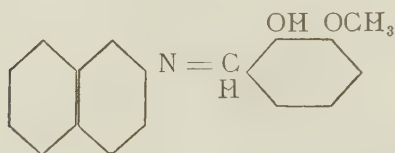
Sa stabilité est analogue à celle du dérivé de l'orthovanilline.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

	I		II
Substance	0.1389	gr.	0.1300 gr.
Acide carbonique.....	0.3987	»	0.3711 »
Eau.....	0.0691	»	0.0639 »
	Trouvé		Calculé pour
	I	II	C ₁₈ H ₁₆ NO ₂
Carbone %	77.55	77.85	77.97
Hydrogène.....	5.48	5.46	5.41

*Préparation de la 2-3-oxyméthoxybenzylidène-
β-naphtylamine.*



La préparation de cette base est identique à celle de son isomère. La précipitation n'est pas très facile, car l'azométhine a une tendance à se séparer à l'état huileux. Le mieux est d'effectuer la première précipitation à l'état liquide par addition de beaucoup d'eau et de recristalliser ensuite de l'alcool pur. Après deux cristallisations l'azométhine, qui se présente sous forme de petites tablettes écarlates, fond à 92.5 à 93°.

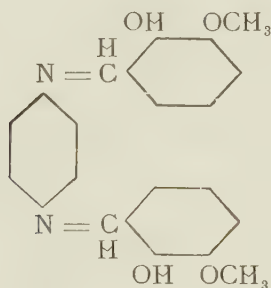
Sa solubilité dans les dissolvants organiques ainsi que sa stabilité vis-à-vis des alcalis et des acides est analogue à celle de son isomère.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

	I		II
Substance.....	9.1174 gr.		0.1283 gr.
Acide carbonique.....	0.3349 »		0.3660 »
Eau.....	0.0586 »		0.0649 »
	Trouvé		Calculé pour
	I	II	C ₁₈ H ₁₅ NO ₂
Carbone %	77.80	77.80	77.97
Hydrogène	5.54	5.62	5.41

Préparation de la di-2-3-oxy-méthoxybenzylidène-paraphénylène-diamine.



11 gr. (1 mol.) de paraphénylène-diamine recristallisée sont dissous dans 100 gr. d'alcool et ajoutés à chaud à une solution de 30 gr. (2 mol.) d'ortho-vanilline dissous dans 100 cc. d'alcool et additionnés de 50 cc. d'eau.

Une réaction assez violente a lieu, le liquide entre en ébullition, et au bout de quelques minutes l'azométhine se sépare sous forme de cristaux rouge vif microscopiques.

Ceux-ci sont presque insolubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans le benzène, le toluène et le xylène bouillants. Ils sont assez solubles dans le chloroforme. Pour purifier l'azométhine le plus simple est de la faire bouillir avec de l'alcool qui en dissout les impuretés. Le point de fusion est de 224 à 225°. Il n'est pas élevé par une cristallisation du chloroforme.

La couleur de cette azométhine est sensiblement plus intense que celle du dérivé de l'aniline : le nombre des groupes auxochromes étant doublé, cela n'a rien d'étonnant.

Grâce à ses deux groupes hydroxyles cette azométhine est assez soluble dans l'alcali. Elle supporte même une assez longue ébullition dans ce dissolvant

sans être décomposée. Elle se scinde par contre avec la plus grande facilité par l'ébullition avec les acides.

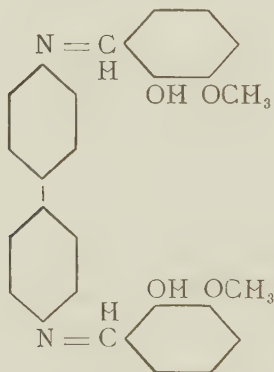
L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage d'azote.

Substance.....	0.3296 gr.
Volume d'azote.....	21.2 cc.
Pression barométrique....	740 ^{mm}
Température.....	16.5°.

	Trouvé	Calculé pour C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄
Azote %.....	7.25	7.45

Préparation de la di-2-3-oxy-méthoxybenzylidène-benzidine.



18 gr. (1 mol.) de benzidine sont dissous dans 150 cc. d'alcool et mélangés et ajoutés à chaud à 30 gr. (2 mol.) d'orthovanilline dissous dans 100 cc. d'alcool.

Le mélange s'échauffe notablement et au bout de peu de temps le dérivé benzylidénique cristallise en plaques rouge brique insolubles dans l'alcool, l'éther, la ligroïne et le tétrachlorure de carbone, solubles en traces dans le benzène et le toluène, moyennement solubles dans le xylène et le chloroforme bouillant.

La base est purifiée par recristallisation du chloroforme. Elle fond à 232 à 233°.

Sa stabilité vis-à-vis des acides et des alcalis est analogue à celle du dérivé de la paraphénylène-diamine.

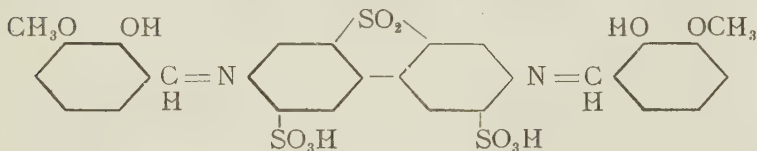
L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage d'azote.

Substance	0.2246 gr.
Volume d'azote	14 cc.
Pression barométrique...	742 ^{mm}
Température	16°

	Trouvé	Calculé pour C ₂₈ H ₂₄ N ₂ O ₄
Azote %	6.48	6.19

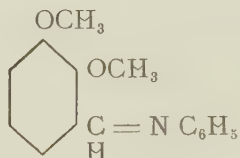
Préparation de l'acide di-2-3-oxyméthoxybenzylidène-benzidine-sulfone-disulfonique.



5.5 gr. (1 mol.) de benzidine-sulfone-sulfonate de sodium sont dissous dans 100 cc. d'eau chaude. A cette solution sont ajoutés 3 gr. (2 mol.) d'orthovaniline dissous dans 10 cc. de soude caustique normale. Après refroidissement du mélange (dans lequel aucune réaction ne s'est produite) on ajoute 50 cc. d'acide chlorhydrique concentré. Le dérivé benzylidénique se forme immédiatement et est précipité sous forme de flocons orangés que l'on filtre à la trompe.

On peut recristalliser cette azométhine de l'eau chaude, soit la dissoudre dans l'alcali, avec lequel elle forme plusieurs sels, et la précipiter par les acides. A l'état sec l'azométhine forme des petits cristaux brun-rouge. Elle teint la laine en orangé clair.

Préparation de la 2-3-diméthoxybenzylidène-aniline.



17 gr. (1 mol.) d'aldéhyde orthovératrique sont dissous dans 50 cc. d'alcool tiède et portés dans une solution de 9 gr. (1 mol.) d'aniline redistillée dans 25 cc. d'alcool. On chauffe pendant un quart-d'heure, puis on ajoute de l'eau froide jusqu'à léger trouble. On réchauffe jusqu'à l'ébullition et on laisse cristalliser.

Il peut arriver que par suite d'impureté dans les produits ou d'excès de l'un ou de l'autre, l'azométhine se sépare sous forme d'huile. Dans ce cas on la refroidit au moyen d'un mélange réfrigérant jusqu'à ce qu'elle se solidifie. On la reprend alors par l'alcool et la fait bouillir en présence de noir animal et la précipite par *très peu* d'eau.

Après deux cristallisations l'azométhine fond à 82°,5 et est parfaitement blanche. Elle est très soluble dans l'alcool et l'éther, moyennement dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, peu soluble dans la ligroïne. Elle est insoluble dans l'alcali, soluble en jaune dans l'acide chlorhydrique dilué, avec formation du sel de la base hydratée correspondante. Le gaz chlorhydrique précipite de la solution benzénique l'azométhine à l'état de chlorhydrate.

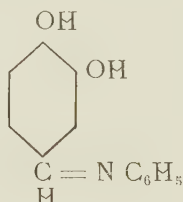
L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage d'azote.

Substance.....	0.2405 gr.
Volume de l'azote.....	13.6 cc.
Pression barométrique.....	734 ^{mm}
Température.....	15°

		Calculé pour
	Trouvé	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂
Azote %	6.39	5.81

Préparation de la 3-4-oxybenzylidène-aniline.



2.8 gr. (1 mol.) d'aldéhyde protocatéchique dissous dans 15 cc. d'eau sont mélangés avec une solution de 1.8 gr. d'aniline fraîchement distillée dissoute dans 5 cc. d'alcool. On chauffe pendant quelques instants et l'on ajoute 15 cc. d'eau chaude, puis on laisse cristalliser. L'azométhine se sépare sous forme de flocons bruns; si elle précipite à l'état goudronneux on la refroidit pour la solidifier.

On peut aussi l'obtenir de la façon suivante :

Les composants indiqués ci-dessus sont mélangés et chauffés à l'ébullition. La solution alcoolique de l'azométhine formée est versée goutte à goutte dans de la glace pilée, remuée à la turbine. En opérant lentement, le dérivé se sépare à l'état de flocons jaune vif que l'on peut recristalliser de la même manière.

On peut également dissoudre dans du benzène et précipiter par la ligroïne.

La 3-4-dioxybenzylidène-aniline est très soluble dans l'alcool, passablement dans le benzène, assez dans le chloroforme. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante ainsi que dans l'éther, presque insoluble dans la ligroïne.

Comme tous les dérivés de l'aldéhyde protocatéchique, elle a une affinité très grande pour les mordants métalliques. Les nuances obtenues sur bandes

Scheurer ont été indiquées plus haut¹⁾. Le chlorhydrate d'azométhine est jaune vif, de même que le sel sodique.

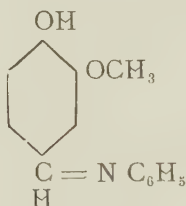
L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage d'azote.

Substance	0.1020 gr.
Volume d'azote	5.5 cc.
Pression barométrique.....	749 ^{mm}
Température.....	15°

		Calculé pour
	Trouvé	C ₁₃ H ₁₁ NO ₂
Azote %	6.19	6.57

Préparation de la 3-4-méthoxyoxybenzylidène-aniline.



15 gr. (1 mol.) de vanilline et 9 gr. (1 mol.) d'aniline sont condensés de la même façon que l'ortho-vanilline et l'aniline. L'azométhine obtenue est recristallisée de l'alcool. Son point de fusion est 152 à 153°. Elle cristallise en petites lamelles jaune clair. A l'état liquide et en solution dans les dissolvants organiques sa couleur est beaucoup plus intense. Sa solubilité ainsi que sa stabilité vis-à-vis des acides et des alcalis est analogue à celle de son isomère. Son chlorhydrate est jaune d'or, son sel sodique également.

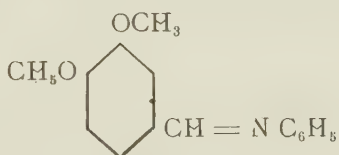
L'analyse a donné les résultats suivants :

¹⁾ Voir page 113.

Dosage d'azote.

	I	II
Substance.	0.2399 gr.	0.2671 gr.
Volume d'azote	13.2 cc.	14.8 cc.
Pression barométrique.	738 ^{mm}	744 ^{mm}
Température	19°	20°
	I Trouvé II	
Azote %	6.11	6.17
		Calculé pour C ₁₄ H ₁₃ NO ₂
		6.17

Préparation de la 3-4-diméthoxybenzylidène-aniline.



8.5 gr. (1 mol.) d'aldéhyde vératrique sont condensés avec 4.5 gr. (1 mol.) d'aniline comme je l'ai indiqué plus haut pour la préparation de la 2-3-diméthoxybenzylidène-aniline.

L'azométhine obtenue est recristallisée de l'alcool et fond alors à 81°.

Elle est très soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène, assez soluble dans la ligroïne, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. Elle est insoluble dans l'alcali, soluble en jaune clair dans l'acide chlorhydrique.

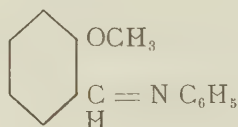
Son chlorhydrate, obtenu par précipitation par le gaz chlorhydrique en solution benzénique, est jaune soufre. Sa stabilité vis-à-vis des alcalis est faible; vis-à-vis des acides elle est considérable.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

	I	II
Substance	0.2014	0.2096
Acide carbonique	0.5535	0.5755
Eau	perdue	0.1270
	Trouvé	
	I	II
Carbone %/.....	74.95	74.88
Hydrogène %/...	»	6.72
		Calculé pour C ₁₅ H ₁₅ NO ₂
		74.69
		6.22

Préparation de l'orthométhoxybenzylidène-aniline,



L'aldéhyde orthoanisique¹⁾ nécessaire a été préparé par la méthylation de l'aldéhyde salicylique au moyen du sulfate de méthyle, mode de préparation inédit¹⁾.

12 gr. (1 mol.) d'aldéhyde salicylique sont dissous dans 6 gr. (1 mol.) de potasse caustique et 25 gr. d'eau. On ajoute à cette solution, chauffée au bain-marie, 13 gr. (1 mol.) de sulfate de méthyle par petites quantités. Après la fin de la réaction on ajoute alternativement du sulfate de méthyle (1/2 à 3/4 de mol.) et de l'alcali. Au bout de trois quarts-d'heure un fort excès d'alcali est ajouté et l'aldéhyde méthylée est séparée par une distillation *rapide* à la vapeur. L'aldéhyde passe très facilement et est recueillie à l'état d'huile blanche qui reste en surfusion. En la refroidissant au moyen

¹⁾ Perkin (Ann. 145, p. 302) prépare cette aldéhyde au moyen de l'iodure de méthyle et du sel de sodium de l'aldéhyde salicylique. — Irvine (Soc. 79, 669) l'obtient par la réaction d'une molécule d'aldéhyde salicylique sur 3 molécules d'iodure de méthyle et 1 1/2 mol. d'oxyde d'argent.

d'acide carbonique solide et d'éther la plus grande partie peut être solidifiée et fond alors à 35°. Le point d'ébullition 242 à 244° s'approche également de celui indiqué dans la littérature chimique (243 à 244°).

La condensation avec l'aniline a été effectuée par mélange des quantités moléculaires (aldéhyde 6.5 gr., aniline 4.6 gr.) sans l'aide d'aucun dissolvant. Les deux liquides se mélangent facilement. Peu à peu des gouttes d'eau se séparent, et le liquide s'échauffe. La réaction est terminée au bain-marie. Lors du refroidissement l'azométhine formée reste liquide; des recristallisations de différents dissolvants ne peuvent la solidifier. Finalement je la refroidis au moyen d'acide carbonique solide et d'éther et en obtins une certaine quantité à l'état solide. Séparée du liquide au moyen de papier à filtrer et recristallisée de l'alcool, elle forme des aiguilles blanches fusibles à 44°. A l'état liquide elle est très légèrement jaune.

Ses solubilités sont les mêmes que celles de l'azométhine de l'aldéhyde orthovératrique.

Elle est insoluble dans l'alcali et son chlorhydrate est jaune soufre.

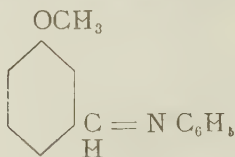
L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage d'azote.

Substance	0.1680 gr.
Volume d'azote	10.1 cc.
Pression barométrique	749 ^{mm}
Température	15°

	Trouvé	Calculé pour C ₁₄ H ₁₃ NO
Azote %	6.90	6.63

Préparation de la 3-méthoxybenzylidène-aniline.



J'ai essayé de préparer de la même manière le dérivé de l'aldéhyde méthylmétaoxybenzoïque¹⁾. En travaillant dans les mêmes conditions j'ai obtenu un rendement de 80 % de produit distillé à la vapeur. Refroidi de la même façon que son isomère, il s'est pris, mais a fondu à une température bien inférieure à zéro. Son point d'ébullition, 228 à 230°, correspond avec celui indiqué dans la littérature chimique.

J'ai également essayé de préparer cette aldéhyde en diazotant la métamidobenzaldéhyde et en décomposant le dérivé diazoïque en présence d'alcool méthylique.

40 gr. d'aldéhyde sont dissous à froid dans 100 gr. d'acide sulfurique concentré et 100 gr. d'alcool méthylique sont ajoutés lentement, de façon à éviter une trop grande élévation de température. Après refroidissement à zéro de la solution l'aminoaldéhyde est diazotée avec 24 gr. de nitrite de sodium dissous dans aussi peu d'eau que possible. Le dérivé diazoïque est ensuite décomposé en élevant lentement la température et chauffant enfin à l'ébullition. Après avoir dilué avec un quart de litre d'eau on distille à la vapeur; l'alcool méthylique passe d'abord, ensuite une huile incolore, bouillant à la pression ordinaire vers 228° : l'aldéhyde méthylée.

Lors du refroidissement, outre une quantité assez considérable de produit goudronneux, un corps cris-

¹⁾ Tiemann & Ludwig la préparent par méthylation de la métaoxybenzaldéhyde au moyen d'iodure de méthyle et de potasse caustique (B. 15, p. 2048). Pschorr & Jæger l'obtiennent en secouant la solution de l'aldéhyde dans la soude caustique normale avec l'iodure de méthyle (B. 33, p. 1826).

tallin blanchâtre se sépare dans le ballon à distiller. Il fond à 89° environ, après trois recristallisations de l'eau bouillante en présence de noir animal son point de fusion est élevé à 107°. C'est de l'aldéhyde méta-oxybenzoïque.

Le rendement en produit méthylé est faible, il correspond à environ 20 % de la théorie.

J'ai effectué la condensation de la métaméthoxybenzaldéhyde avec l'aniline de la même façon que celle de son isomère ortho, mais il m'a été jusqu'à présent impossible de l'obtenir à l'état solide. A environ 30° au-dessous de zéro elle se présente sous forme de cristaux blancs, à la température ordinaire c'est une huile incolore.

Des essais de cristallisation dans différents dissolvants, une distillation dans le vide, puis un abaissement de température à — 80° n'ont pas pu rendre cette azométhine solide à la température ordinaire.

Son chlorhydrate est jaune citron; elle est insoluble dans l'alcali.

Colorants triphénylméthaniques dérivés de l'orthovanilline et de l'aldéhyde orthovératrique.

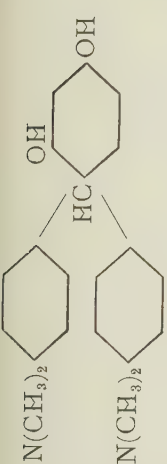
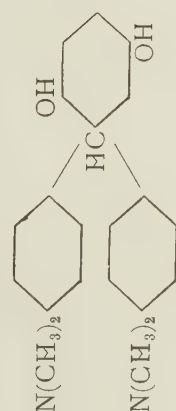
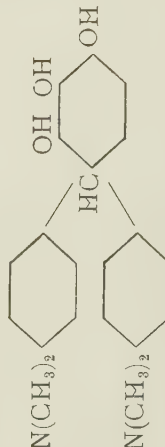
Un grand nombre de dérivés hydroxyliques et méthoxyliques du vert malachite sont connus.

Voici, sous forme de tableau (pages 132-135), la liste de ces corps :

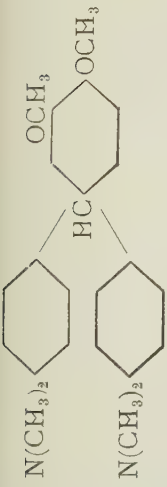
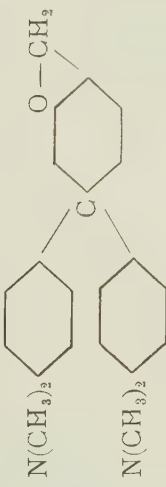
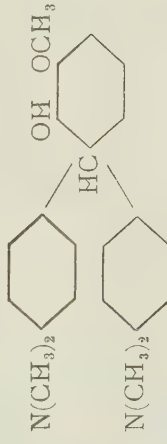
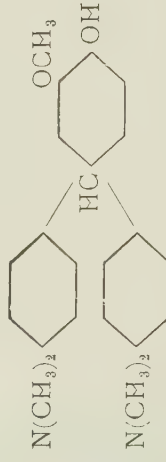
DÉRIVÉS HYDROXYLIQUES ET MÉTHOXYLIQUES

Seuls les dérivés substitués dans le noyau aldéhyde sont contenus dans ce tableau.
Les dissertations de Margulies et Gerlinger ainsi que le travail de Votocek ont été faits à Mulhouse, sous la direction d'E. Noëling.

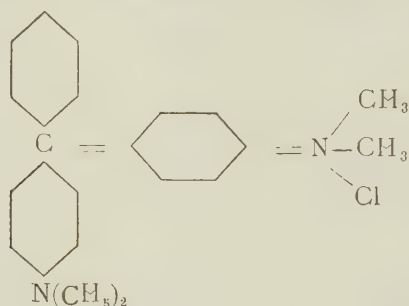
Leucobase	Préparation	Propriétés Nuance du colorant	Littérature
$\begin{array}{c} \text{N(CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \quad \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \quad \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N(CH}_3)_2 \end{array}$	Condensation d'aldéhyde salicylique avec diméthylaniline.	p. f. 127—128°. Vert.	O. Fischer, B. 14, 2252.
$\begin{array}{c} \text{N(CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \quad \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \quad \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N(CH}_3)_2 \end{array}$	1. Condensation de la méthoxybenzaldéhyde avec la diméthylaniline. 2. Par diazotation, etc. du dérivé amide correspondant.	p. f. 147°. Vert.	J. Margulies, Inaug. Diss., Bâle, 1893, p. 35.
$\begin{array}{c} \text{N(CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \quad \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \quad \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N(CH}_3)_2 \end{array}$	1. Paroxybenzaldéhyde et diméthylaniline. 2. Hydrol de Michler et phénol en présence d'HCl.	p. f. 163°. Vert. Vire au violet	O. Fischer, B. 14, 2523. J. Margulies, loc. cit., p. 33. E. Votocek,

	Condensation de l'hydrol de Michler avec la résorcine, en présence d'acide chlorhydrique.	p. f. 203-204° Bleu.	Votocek, loc. cit.
	Condensation de l'hydrol de Michler avec l'hydroquinone en présence d'acide chlorhydrique.	p. f. 169,5-170° Bleu-vert.	Votocek, loc. cit.
	Condensation de l'hydrol de Michler avec la pyrocatechine en présence d'acide chlorhydrique. Condensation d'aldéhyde pyrocatechique avec la diméthylaniline.	p. f. 165° Bleu.	Votocek, loc. cit. C. Liebermann, B. 36, 2917.
	Condensation de l'hydrol de Michler avec le pyrogallol en solution chlorhydrique.	p. f. 172-172,5° Bleu violacé (tire sur mordants).	Votocek, loc. cit. Colorant décrit dans DRP 61 326.

$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ OCH_3 $\diagup$ $\diagdown$ HC $\diagdown$ $\diagup$ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Condensation de l'aldéhyde orthoanisique avec la diméthyl- aniline.	p. f. 146°. Vert.	Gerlinger, Inaug. Dissert., Bâle, 1904, p. 49. B. 39, 2049.
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ OCH_3 $\diagup$ $\diagdown$ HC $\diagdown$ $\diagup$ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Condensation de l'aldéhyde méthylmétaoxybenzoïque avec la diméthylaniline.	p. f. 123°. Vert.	Gerlinger, loc. cit., p. 51. B. 39, 2051.
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ OCH_3 $\diagup$ $\diagdown$ HC $\diagdown$ $\diagup$ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Condensation de l'aldéhyde anisique avec la diméthylaniline.	p. f. 105°. Vert.	Gerlinger, loc. cit., p. 52. B. 39, 2051.
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ OCH_3 OCH_3 $\diagup$ $\diagdown$ HC $\diagdown$ $\diagup$ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Condensation de l'aldéhyde orthovératrique avec la dimé- thylaniline.	p. f. 130-131°. Vert	Ce travail.

 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ OCH_3	Condensation de l'aldéhyde vératrique avec la diméthylaniline.	p. f. 124°. Vert très bleu.	Gerlinger, loc. cit., p. 55.
 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{O}-\text{CH}_3$	Condensation du pipéronal avec la diméthylaniline.	p. f. 111-113°. Vert très bleu.	Gerlinger, loc. cit., p. 56. Liebemann, B. 36, 2919.
 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ OH OCH_3	Condensation de l'ortho- vanilline avec la diméthylaniline.	p. f. 144°. Vert.	Ce travail.
 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ OCH_3 OH	Condensation de la vanilline avec la diméthylaniline.	p. f. 135-136°. Violet avec dichroïsme vert, avec NH_3 violet pur.	O. Fischer et C. Schmidt, B. 17, 1895.

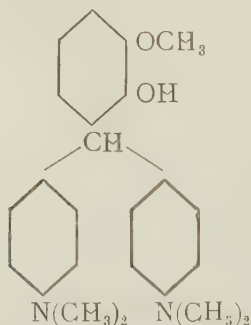
D'après ce tableau il est facile de se rendre compte combien faible est l'action auxochrome des hydroxyles et des méthoxyles sur le chromogène chlorhydrate de tétraméthylamidofuchsone imine (vert malachite).



Un hydroxyle ou méthoxyle ne change guère la nuance; plusieurs de ces groupes sont nécessaires pour la pousser vers le bleu ou le violet. Les dérivés de l'aldéhyde protocatéchique et pyrogallique sont, comme on pouvait s'y attendre, des colorants à mordant puissants.

J'ai ajouté à la série les deux termes dérivés de l'orthovanilline et de l'aldéhyde orthovératrique, dont voici le mode de préparation :

Préparation du 4¹-4²-tétraméthylldiamido-2³-3²-oxy-méthoxytriphénylméthane.



15 gr. (1 mol.) d'orthovanilline dissous dans 50 cc. d'alcool sont ajoutés à 25 gr. de chlorure de zinc anhydre et 100 cc. d'alcool. Ce mélange est chauffé

au bain-marie dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux jusqu'à dissolution complète du chlorure de zinc. On y ajoute ensuite 30 gr. (théorie 2 mol. 24 gr.) de diméthylaniline fraîchement distillée et 25 gr. (théorie 2 mol. 22 gr.) d'acide chlorhydrique concentré pur.

On chauffe au bain-marie pendant environ 10 heures. Au bout de ce temps la condensation est complète. On laisse refroidir, on dilue la solution de deux fois son volume d'eau et l'on précipite la base par un grand excès d'ammoniaque (réaction très alcaline au tournesol) qui sert en même temps à dissoudre le sel de zinc.

La base est ensuite filtrée. Comme elle contient une certaine quantité de diméthylaniline on la purifie par l'action de la vapeur d'eau qui entraîne cette dernière. On distille jusqu'à ce que l'eau condensée ne contienne plus de gouttelettes huileuses, ni ne dégage l'odeur caractéristique de cette base.

Après deux recristallisations de l'alcool la base est pure. Elle fond alors à 144°. Le rendement de l'opération est de 90 % environ.

La base est assez soluble dans l'alcool et le benzène, assez peu dans l'éther. A l'état pur elle forme de petites aiguilles blanches.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Substance	0.1165 gr.
Acide carbonique.....	0.3269 »
Eau	0.078 »

	Trouvé	Calculé pour $C_{24}H_{28}N_2O_2$
Carbone %.....	76.53	76.59
Hydrogène	7.46	7.44

Dosage d'azote.

Substance	0.3933 gr.
Volume de l'azote	22.6 cc.
Pression barométrique	750 ^{mm}
Température	18°

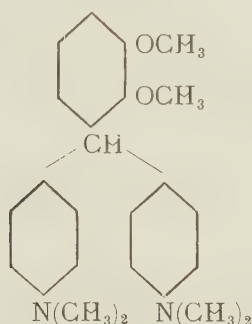
	Trouvé	Calculé pour $C_{24}H_{28}N_2O_2$
Azote %	7.55	7.45

La transformation de la leucobase en colorant s'effectue de la façon suivante :

Les quantités moléculaires de la base et de chloranile (base 4 gr., chloranile 2 gr.) sont dissoutes séparément dans du benzène, puis mélangées et chauffées au réfrigérant à reflux à l'ébullition lente pendant une à deux heures. Il est bon de faire cette opération dans un grand ballon, car vers la fin l'ébullition est fort irrégulière à cause des cristallisations qui se forment au fond du ballon. Tout le colorant est précipité à l'état de sel de la tétrachlorhydroquinone. Il est filtré puis dissous dans l'alcool et décomposé par de la soude caustique qui s'empare de la tétrachlorhydroquinone. La base du colorant est ensuite précipitée par addition de solution de chlorure de sodium froid. Elle est ensuite dissoute dans de l'acide chlorhydrique et précipitée à l'état de sel par le sel marin.

Le colorant est vert vif, peu différent du vert malachite; il teint la soie, la laine et le coton tanné.

Préparation du 4'-4''-tétraméthylldiamido-2'-3'-di-méthoxyltriphénylméthane.



Le mode de préparation est le même que ci-dessus, les quantités également, sauf qu'il faut prendre 17 gr. d'aldéhyde orthovératrique au lieu de 16 gr. d'orthovanilline.

La base, après avoir été précipitée et débarrassée de l'excès de diméthylaniline par l'action de la vapeur, peut, si elle est grise et goudronneuse, être avantageusement purifiée par une dissolution dans l'acide chlorhydrique en présence de poudre de zinc et précipitation par l'ammoniaque ou l'alcali. Une recristallisation de l'alcool suffit à la rendre tout à fait pure. Son point de fusion est 130 à 131°. Le rendement de la condensation est d'environ 95 %. La base est assez soluble dans l'alcool et le benzène, peu soluble dans l'éther. A l'état pur elle forme une poudre cristalline blanche.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de carbone et d'hydrogène.

Substance	0.1534 gr.
Acide carbonique	0.4319 »
Eau	0.1071 »

	Trouvé	Calculé pour $C_{25}H_{30}N_2O_2$
Carbone %	76.80	76.92
Hydrogène %	7.76	7.69

Dosage d'azote.

	I	II
Substance	0.2484	0.2752 gr.
Volume d'azote	15.0	17.4 cc.
Pression barométrique.....	755	752 ^{mm}
Température	20	18°

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	$C_{22}H_{30}N_2O_2$
Azote %.....	7.26	7.22	7.18

L'oxydation de la leucobase est effectuée de la même façon que celle du dérivé de l'orthovanilline. La couleur est vert-bleu peu différent du vert malachite; les propriétés tinctoriales sont analogues à celles du dérivé de l'orthovanilline.



TABLE DES MATIÈRES

Première partie.		Pages
Historique des modes de préparation des aldéhydes aromatiques		5
Deuxième partie.		
Réactions générales des aldéhydes aromatiques.....		36
Réactions basées sur la modification du groupe aldéhyde :		
1. Oxydation.....		36
2. Réduction.....		38
3. Additions diverses.....		39
4. Action de l'ammoniaque et des amines.....		40
5. Condensations.....		44
Réactions basées sur la modification du noyau benzénique....		51
Réactions particulières des aldéhydes orthosubstituées.....		53
Propriétés colorables des aldéhydes.....		57
Troisième partie.		
Partie expérimentale.....		59
CHAPITRE PREMIER.		
Préparation de l'orthovanilline à l'état de pureté.....		59
Description du produit brut et préparation de l'orthovanilline à l'état de pureté.....		63
CHAPITRE II.		
Propriétés physiques de l'orthovanilline.....		67
CHAPITRE III.		
Propriétés chimiques de l'orthovanilline.....		70
Réactions phénoliques :		
Sel de sodium.....		71
Ether benzoïque.....		73
Aldéhyde orthovératrique.....		74
Dérivés azoïques.....		80

CHAPITRE IV.

Propriétés chimiques de l'orthovanilline (suite).....	85
Réactions aldéhydiques :	
Combinaison bisulfitique.....	85
Combinaison hydrosulfitique....	86
Dérivés correspondants de l'aldéhyde orthovératrique.....	88
Oximes de l'orthovanilline et de l'aldéhyde orthovératrique	90
Hydrazones.....	92
Aldazines.....	96
Azométhines.....	109
Colorants triphénylméthaniques....	131



CURRICULUM VITAE

Je, Francis Adolphe Marcelin Nœlting, suis né à Mulhouse (Alsace), le 5 juillet 1886. Mon père, Emilio Nœlting, est directeur de l'Ecole de chimie dans cette ville, ma mère, Marie, née Grimm, en est originaire. J'ai fréquenté le Gymnase de Mulhouse jusqu'à la classe de seconde inférieure, puis j'ai passé à l'Ecole réale supérieure et ai obtenu le certificat de maturité en juillet 1904. D'octobre 1904 à juillet 1907 j'ai fait mes études à l'Ecole de chimie de Mulhouse, où j'ai obtenu le diplôme de chimiste. Pendant le semestre d'hiver 1907-1908 et pendant les deux semestres 1908-1909 j'ai été immatriculé à l'Université de Bâle; pendant le semestre d'été 1908 j'ai étudié à Munich.

Mes professeurs ont été MM. Nœlting, Wild, Wolf, J. Mueller, Rémy, Dietz à Mulhouse; Nietzki, Rupe, Carl Schmidt, Heinrich Preiswerk à Bâle; v. Groth, Hofmann, Prandtl, Dieckmann, Brentano à Munich. Qu'ils veuillent recevoir tous l'expression de ma sincère gratitude.
